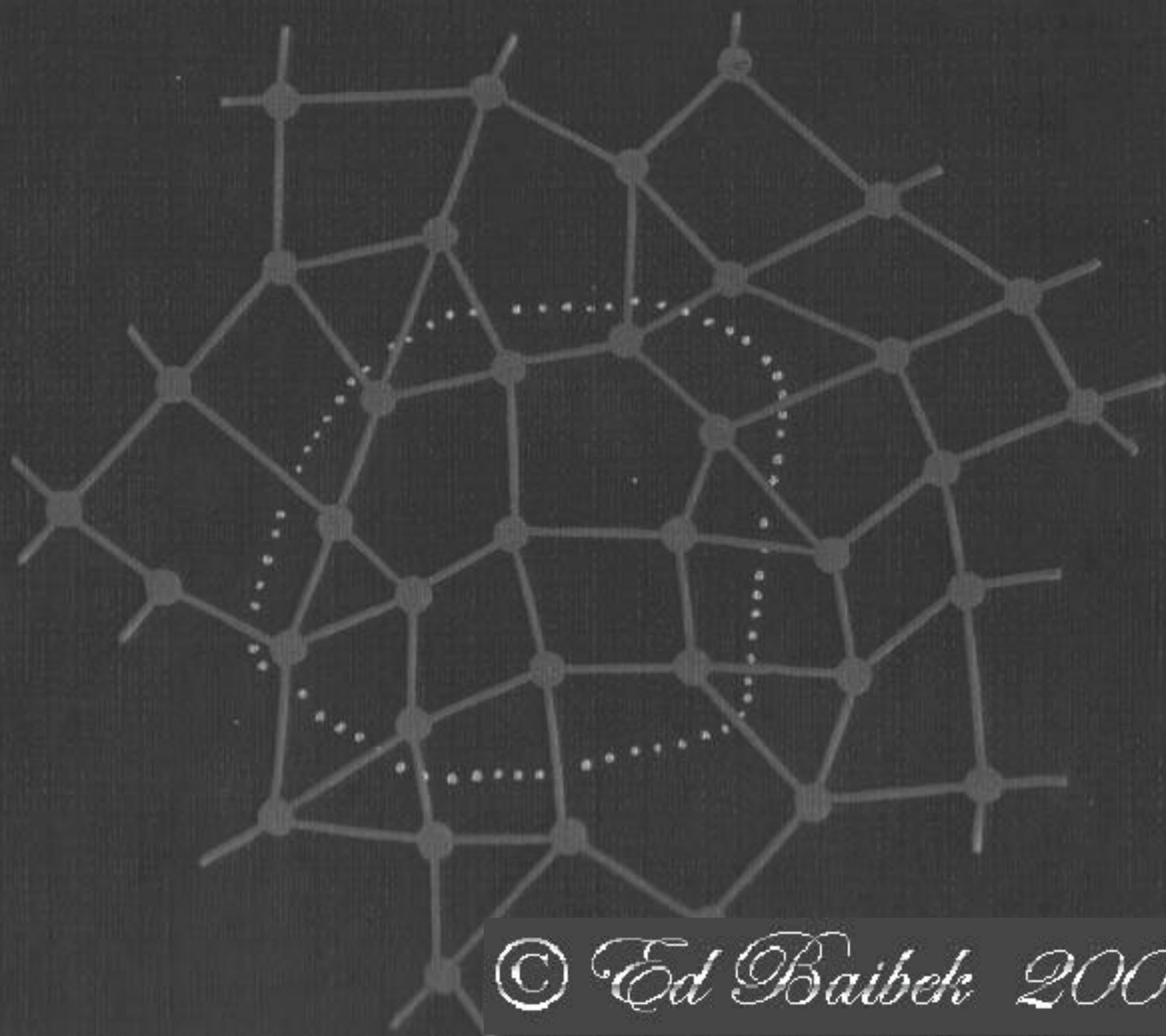


Х. Бётгер

ПРИНЦИПЫ  
ДИНАМИЧЕСКОЙ  
ТЕОРИИ  
РЕШЕТКИ



© Ed Baibek 2008

Harald Böttger

**Principles of the Theory  
of Lattice Dynamics**

Х. Бётгер

ПРИНЦИПЫ  
ДИНАМИЧЕСКОЙ  
ТЕОРИИ  
РЕШЕТКИ

Перевод с английского  
кандидатов физ.-мат. наук  
А.И. Буздина и О.В. Долгова  
под редакцией  
доктора физ.-мат. наук  
Л.Н. Булаевского



Москва «Мир» 1986

ББК 22.37

Б54

УДК 539.2

Бётгер Х.

Б54 Принципы динамической теории решетки: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. — 392 с., ил.

Монография известного физика-теоретика проф. Х. Бётгера (ГДР) представляет собой современный курс теории колебаний решетки. Рассмотрены системы упорядоченные и с беспорядком (в том числе аморфные), с сильным ангармонизмом и со сверхструктурами. Изложены традиционные и современные методы расчета спектров колебаний — методы эффективной среды, когерентного потенциала, кластерного приближения, а также метод кластеров на решетке Бете, решетка Тоды и переход Пайерлса, волны зарядовой плотности и т.п.

Для научных работников, специализирующихся в области физики твердого тела. Может служить учебным пособием для аспирантов и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

1704060000 — 019

Б

64—86, ч. 1

ББК 22.37

041 (01) — 86

*Редакция литературы по физике и астрономии*



## Предисловие редактора перевода

Монография известного физика из ГДР профессора Харальда Бётгера ознакомит читателя с актуальными проблемами физики твердого тела. Теорию динамики решетки упорядоченных и неупорядоченных кристаллов и кристаллов с сильным ангармонизмом автор излагает лаконично, широко используя теорию групп. Нет сомнений, что особый интерес у научных работников вызовут рассмотренные в книге современные методы расчета колебаний неупорядоченных систем, кристаллов с сильным ангармонизмом и систем с несоизмеримыми сверхструктурами.

Колебаниям неупорядоченных кристаллов посвящена значительная часть книги — гл. 2 и 3. В этой области физики твердого тела успешно работает сам Х. Бётгер, к ней же направлен общий интерес современной физики. Изучение систем с беспорядком, и в первую очередь спиновых стекол, привело к появлению новых концепций физики — к расширению понятия параметра порядка и пониманию причин в различии поведения эргодических и неэргодических систем. Эти же концепции применимы к аморфным твердым телам и к другим системам с различного рода сильным беспорядком; для их названия сейчас широко употребляется термин "стекло". В книге Х. Бётгера читатель найдет классические методы исследования колебаний в системах с беспорядком — приближения кластерное, эффективной среды, когерентного потенциала.

Нелинейной динамике посвящена гл. 4. Здесь рассмотрены системы с сильным ангармонизмом и соответственно концепция солитонов, а также системы со сверхструктурами и волны зарядовой плотности. Кристаллы с волнами зарядовой плотности появились около 10 лет назад; сейчас это одна из горячих точек физики твердого тела. Новые идеи и экспериментальные результаты в этой области

ти изложены в основном в статьях и обзорах. В книге Х. Бетгера рассмотрение несоизмеримых структур проведено наряду с изложением теории традиционных периодических кристаллов.

Все сказанное выше позволяет надеяться, что книга будет интересна всем, кто хочет быстрее войти в курс современной физики твердого тела и ознакомиться с ее идеями и методами.

Перевод выполнили кандидаты физ.-мат. наук А.И. Буздин (предисловие, гл. 3, 4, приложение 3) и О.В. Долгов (гл. 1, 2, приложения 1, 2).

*Л.Н. Булаевский*

## Предисловие

За последние два десятилетия в понимании динамических свойств твердых тел, особенно кристаллов с беспорядком и ангармонизмом, достигнуты большие успехи. Это продвижение произошло благодаря применению новых эффективных аналитических и численных методов, таких, как метод функций Грина и метод молекулярной динамики. Метод функций Грина, например, дает возможность исследовать твердые тела с произвольной концентрацией дефектов, а также лучше понять поведение твердых тел с беспорядком типа стекла. Этот метод можно успешно применять и при исследовании "ангармонических" твердых тел, включая сильноангармонические, которые нельзя описать в рамках обычной теории возмущений.

Особый интерес за последние годы вызвали следующие проблемы: динамические свойства твердых тел, как неупорядоченных (локализация колебательных состояний, нарушение закона сохранения квазиимпульса, роль ближнего порядка), так и ангармонических (сильный ангармонизм, фононная гидродинамика), динамические аспекты ангармоничности и фазовых переходов, обусловленных электрон-фононным взаимодействием (мягкие моды, решеточные солитоны), и развитие микроскопической теории динамики решетки.

В этом кратком курсе я рассмотрел те основные идеи и теоретические методы, которые были развиты в последние годы для описания динамических свойств твердых тел. И я думаю, что настоящая книга могла бы служить учебником по основам теории колебаний решетки. В ее основе — лекции, которые я читал аспирантам Берлинского университета им. Гумбольдта в 1972 — 1979 гг.

В гл. 1 кратко изложены основы теории динамики решетки, знание которых необходимо для понимания последующих глав. В этой главе рассмотрен также микроскопический подход к динамике решетки, основанный на исследовании отклика электронов на поле, вызванное колебанием ионов (метод диэлектрической функции).

Гл. 2 посвящена системам с беспорядком замещения, включая изолированные дефекты. Основное внимание здесь уделяется изложению метода функций Грина и использованию его для расчета конфигурационно-усредненных величин.

Гл. 3 посвящена системам со структурным беспорядком. В этой главе метод функций Грина применяется к проблеме локализованных состояний и состояний типа плоской волны. Исследование твердых тел со структурным беспорядком оказывается, вообще говоря, существенно более сложным делом, чем в случае беспорядка замещения, из-за того, что у них нет исходной периодической решетки.

Гл. 4 посвящена ангармоническим системам, а также системам, испытывающим структурный фазовый переход. Здесь развиваются теория возмущений для слабоангармонических систем и самосоглазованное гармоническое приближение для сильноангармонических твердых тел. В этой главе рассмотрены также решеточные солитоны, пайерлсовские переходы и несоизмеримые структуры.

В приложения вынесены некоторые вопросы более формального характера (применение теории групп к динамике решетки, отклик электронов кристалла на электромагнитное поле, расчет экспериментальных величин).

Чтобы книга отвечала современному состоянию проблемы, я включил в нее ряд вопросов (например, возбуждения фононного типа в твердых телах со структурным беспорядком, некоторые проблемы физики несоизмеримых систем и т.д.), точка зрения на которые пока еще не вполне определилась. Конечно, отбор материала, представленного в книге, в некоторой степени произволен. Так, отдельные вопросы (такие, как колебательные свойства поверхностей, взаимодействия фононов с другими элементарными возбуждениями и т.д.) полностью опущены.

Я не ставил перед собой задачи сделать список цитируемой литературы исчерпывающим: он содержит прежде всего обзорные статьи и последние оригинальные работы.

Эта книга была написана во время моего пребывания в Центральном институте электроники Академии наук ГДР в Берлине. Мне бы хотелось поблагодарить моих институтских коллег д-ра Гилера, д-ра Йане, д-ра Клейнерта, Лейкауфа, д-ра Ульричи и д-ра Врука за полезные обсуждения. Я также благодарен проф. Куну за ценные советы, д-ру Наттерману за критические замечания, касающиеся разд. 4.4, Гертнеру за чтение рукописи, Траутман из издательства "Академия" за плодотворное сотрудничество. И наконец, я хочу поблагодарить свою жену, оказавшую мне неоценимую помощь при подготовке рукописи к печати.

*Х. Бёмгер*

# Основные элементы теории динамики решетки

Эта глава – вводная. В ней мы рассматриваем некоторые вопросы теории динамики решетки, которые понадобятся нам в следующих главах. Будет изложен феноменологический подход к динамике решетки<sup>1)</sup>. Он основывается на предположении о том, что движение атомов в твердом теле определяется набором силовых постоянных, которые можно получить из эксперимента. Кроме того, мы остановимся на микроскопическом подходе к динамике решетки. Этот подход основывается на микроскопическом изучении сил, действующих между ионами, и дает нам удобный способ для сравнения различных моделей силовых постоянных, используемых в феноменологических теориях динамики решетки.

## 1.1. Адиабатическое приближение

Согласно Борну и Оппенгеймеру [55] (см. также [54]), движение ядер и движение электронов в твердых телах можно разделить друг от друга. Это разделение эквивалентно предположению о том, что для электронов в каждый момент времени ядра неподвижны, поскольку из-за своей малой массы электроны движутся существенно быстрее ядер.

Легко показать, что распределенный электронный заряд ионного кора жестко связан с ядром во время его колебания. Однако для валентных электронов такое поведение не столь очевидно. Оказывается, однако, что и для валентных электронов ситуация аналогична.

В твердых телах, согласно Борну и Оппенгеймеру (т.е. в адиабатическом приближении), существует многочастичный потенциал  $\Phi$ ,

---

<sup>1)</sup>Здесь мы близко следуем стандартным курсам динамики решетки [54, 257] (см. также [86]).

определяющий движение атомов. Для вычисления  $\Phi$  требуется заморозить ионы в каждом мгновенном положении и вычислить энергию электронов. Потенциал  $\Phi$  тогда, в сущности, есть эта энергия плюс электростатическая энергия ион-ионного взаимодействия. Феноменологическая теория динамики решетки основывается именно на существовании потенциала  $\Phi$ . В микроскопической теории также часто используется адиабатическое приближение. Более того, адиабатическое приближение — важный способ описания динамического отклика решетки на внешнее излучение (см. приложение 3). На этом приближении мы остановимся подробнее.

Начнем со следующего гамильтониана кристалла, содержащего ионы и (валентные) электроны:

$$\mathcal{H} = T_{el} + V_{el} + T_{ion} + V_{ion} + H_{int}. \quad (1.1.1)$$

Здесь  $T_{el}$  — кинетическая энергия электронов,  $V_{el}$  — их кулоновская энергия,  $T_{ion}$  — кинетическая энергия ионов,  $V_{ion}$  — энергия взаимодействия между ионами, а  $H_{int}$  — описывает взаимодействие между ионами и электронами.

Из гамильтониана (1.1.1) выделим электронную часть

$$H_{el} = T_{el} + V_{el} + V_{ion} + H_{int}, \quad (1.1.2)$$

параметрически зависящую от координат ионов  $\mathbf{R}$  через  $V_{ion}$  и  $H_{int}$ .

Разложим решение  $\psi$  уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi \quad (1.1.3)$$

по решениям  $\psi_n$ :

$$H_{el}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (1.1.4)$$

т. е. выберем решение (1.1.3) в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.1.5)$$

где  $\mathbf{r}$  обозначает электронные координаты. Функция  $\chi_n(\mathbf{R})$  зависит лишь от  $\mathbf{R}$ , и ее-то и надо определить.

Подставляя (1.1.5) в (1.1.3) и используя (1.1.4), а также свойство ортонормированности решений  $\psi$ , получаем

$$(T_{ion} + E_n) \chi_n + \sum_m C_{nm} \chi_m = \mathcal{E} \chi_n, \quad (1.1.6)$$

где

$$C_{nm} = A_{nm} + B_{nm} \quad (1.1.7)$$

и

$$\left. \begin{aligned} A_{nm} &= -\sum_l \frac{\hbar^2}{M_l} \int d\mathbf{r} \left( \psi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l}, \\ B_{nm} &= -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \int d\mathbf{r} \left( \psi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right), \end{aligned} \right\} \quad (1.1.8)$$

(здесь  $M_l$  и  $\mathbf{R}_l$  означают соответственно массу и координаты  $l$ -го иона).

В отсутствие магнитного поля функции  $\psi$  могут быть выбраны действительными, т.е.  $A_{nn} = 0$ , так как функции  $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  полагаются нормированными на единицу для всех  $\mathbf{R}$ .

Если пренебречь недиагональными элементами  $A$  и  $B$  (т.е.  $A_{nm}$  и  $B_{nm}$  для  $n \neq m$ ), колебательные волновые функции определяются только свойствами  $n$ -го электронного состояния, и электронные переходы, связанные с движением иона, отсутствуют. В этом случае (1.1.6) имеет вид

$$(T_{\text{ion}} + E_n + C_n) \chi_{nv} = \epsilon_{nv} \chi_{nv}, \quad (1.1.9)$$

где  $C_n \equiv C_{nn} = B_{nn}$ . В этом уравнении  $v$  можно рассматривать как колебательное квантовое число. Волновая функция системы электронов и ионов с энергией  $\epsilon_{nv}$  имеет вид

$$\Psi_{nv}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_{nv}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.1.10)$$

Первый множитель волновой функции (1.1.10) описывает движение ионов, второй соответствует предположению о том, что электроны движутся так, как если бы ионы были заморожены в своих мгновенных положениях. Говорят, что электроны адиабатически следуют за движением ионов. Приближение (1.1.10) для полной волновой функции называется адиабатическим приближением.

Чтобы понять, что означает адиабатическое приближение, мы в дальнейшем воспользуемся разложением Борна – Оппенгеймера. Для начала запишем

$$\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_l^0 + \kappa \mathbf{u}_l, \quad (1.1.11)$$

где  $\mathbf{R}_l^0$  обозначает состояние равновесия  $l$ -го иона,  $\mathbf{u}_l$  – смещение  $l$ -го иона,  $\kappa$  – параметр разложения. В предельном случае  $M \rightarrow \infty$  ( $M$  – характерная масса иона) мы должны иметь  $\kappa \rightarrow 0$ . Поскольку

$\kappa$  — безразмерный параметр, то  $\kappa = (m/M)^\alpha$ ,  $\alpha > 0$ , где  $m$  обозначает электронную массу.

Чтобы определить показатель  $\alpha$ , разложим гамильтониан (1.1.2) в ряд по степеням ионных смещений:

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0 + \kappa \mathbf{u}) = \sum_s \kappa^s H_{el}^{(s)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0), \quad (1.1.12)$$

где  $H_{el}^{(s)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0)$  — однородная функция степени  $s$  по  $\mathbf{u}$ . Мы можем определить  $\alpha$ , замечая, что если  $\alpha = 1/4$ , то  $\kappa^2 H_{el}^{(s)}$  того же порядка по  $\kappa$ , как и

$$T_{ion} = -\kappa^{(1/\alpha)-2} \sum_l (M/M_l) (\hbar^2/2m) \nabla_{\mathbf{u}_l}^2 \equiv \kappa^{(1/\alpha)-2} H_1(\mathbf{u}). \quad (1.1.13)$$

Как будет показано ниже, в этом порядке мы получаем гамильтониан гармонических колебаний.

Разлагая волновую функцию  $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0 + \kappa \mathbf{u})$  в ряд по  $\kappa \mathbf{u}$ , из (1.1.8) легко видим, что разложение  $A_{nm}$  начинается с члена  $O(\kappa^3)$ , в то время как разложение  $B_{nm}$  — с члена  $O(\kappa^4)$ . Таким образом, разложение оператора  $C_n$  в (1.1.9) начинается с постоянного члена с точностью до  $O(\kappa^4)$ .

В адиабатическом приближении оказывается, что мы знаем волновые функции (1.1.10) с точностью до  $O(\kappa^2)$ , а энергию  $\mathcal{E}_{nv}$  с точностью до  $O(\kappa^5)$ . Чтобы показать это, разложим  $\chi_m$  по набору функций

$$\chi_m = \sum_v c_v^{(m)} \chi_{mv}. \quad (1.1.14)$$

Подставляя это разложение в (1.1.6) и используя (1.1.9), получаем следующее уравнение для  $c_v^{(m)}$ :

$$(\mathcal{E}_{mv} - \mathcal{E}) c_v^{(m)} + \sum_{n(\neq m)} \sum_{v'} \langle mv | C_{mn} | nv' \rangle c_{v'}^{(n)} = 0. \quad (1.1.15)$$

Производя итерацию уравнения (1.1.15), все  $c_v^{(n)} (nv' \neq mv)$  выражаем через  $c_v^{(m)}$ . Таким способом в низшем порядке мы получаем

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{mv} + \sum_{n(\neq m)} \sum_{v'} \langle mv | C_{mn} | nv' \rangle \langle nv' | C_{mn} | mv \rangle / (\mathcal{E}_{mv} - \mathcal{E}_{nv'}). \quad (1.1.16)$$

Второй член в правой части этого равенства описывает изменение энергии, связанное с  $C_{mn}$  ( $n \neq m$ ), т.е. обусловленное переходами между различными электронными состояниями. Так как  $C_{mn}$  имеет порядок по крайней мере  $O(\kappa^3)$  — этот член начинается с  $O(\kappa^6)$ , а значит,  $\mathcal{E}_{mv}$  известна с точностью до  $O(\kappa^5)$ .



Для состояния с энергией (1.1.16)  $c_v^{(m)} \approx 1$ , и для элементов  $c_v^{(n)}$  ( $n \neq m$ ) из (1.1.15) получаем

$$c_v^{(n)} = \langle nv' | C_{nm} | mv \rangle / (\mathcal{E}_{mv} - \mathcal{E}_{nv'}). \quad (1.1.17)$$

Поскольку  $C_{nm}$  имеет порядок  $O(\kappa^3)$ , эта величина дает вклад в  $\chi_{nm}$  порядка  $O(\kappa^3)$ . Соответственно  $\chi_{mv}$  описывает ионное движение с точностью до  $O(\kappa^2)$ .

Следовательно, разложение неадиабатических членов по Борну — Оппенгеймеру проявляет себя в высших порядках по  $\kappa = (m/M)^{1/4}$ . Так как  $\kappa$  никогда не превосходит 1/10, можно ожидать быстрой сходимости указанного разложения.

Как было установлено выше, разложение  $C_n$  начинается с постоянного члена с точностью до  $O(\kappa^4)$ . Отсюда следует, что член порядка  $O(\kappa^5)$  линеен по  $\mathbf{u}$ . Таким образом, с точностью до  $O(\kappa^4)$  движение ионов в адиабатическом приближении определяется исключительно электронной энергией  $E_n(\mathbf{R})$ . Учет членов до  $O(\kappa^5)$  дает вклад, линейной по  $\mathbf{u}$ , возникающий из  $C_n$ , однако движение остается адиабатическим.

Давайте решим уравнение (1.1.9) с помощью теории возмущений. Для этого разложим  $E_n$ ,  $\chi_{nv}$ ,  $\mathcal{E}_{nv}$  в ряд, используя  $\kappa$  как малый параметр. Мы используем те же обозначения, что и в (1.1.2), т.е. коэффициенты разложения  $s$ -го порядка обозначаем верхним индексом  $s$ . Заметим, что  $\mathcal{E}^{(s)}$  постоянна, в то время как  $E_n^s$  — величина  $s$ -й степени по  $\mathbf{u}$ . Сравнивая выражения, получающиеся из (1.1.9), почленно, получаем

$$\mathcal{E}_{nv}^{(0)} = E_n^{(0)}(\mathbf{R}^0), \quad (1.1.18)$$

$$\mathcal{E}_{nv}^{(1)} = E_n^{(1)} = \sum_l (\partial E_n(\mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}_l)_{\mathbf{R}^0} \mathbf{u}_l \equiv 0. \quad (1.1.19)$$

Голджественное обращение  $E_n^{(1)}$  в нуль следует из того факта, что  $\mathcal{E}_{nv}^{(1)}$  не зависит от  $\mathbf{u}$ . Из (1.1.19) следует, что равновесная конфигурация  $\mathbf{R}^0$  в  $n$ -м электронном состоянии определяется из равенства

$$(\partial E_n(\mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}_l)_{\mathbf{R}^0} = 0. \quad (1.1.20)$$

С учетом (1.1.19) во втором порядке получаем

$$\{H_1 + E_n^{(2)} - \mathcal{E}_{nv}^{(2)}\} \chi_{nv}^{(0)} = 0, \quad (1.1.21)$$

или

$$\left[ T_{\text{ion}} + (\kappa^2/2) \sum_{l'} \mathbf{u}_l \left( \frac{\partial^2 E_n}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}} \right)_{\mathbf{R}^0} \mathbf{u}_{l'} - \kappa^2 \mathcal{E}_{nv}^{(2)} \right] \chi_{nv}^{(0)} = 0. \quad (1.1.22)$$

Очевидно, что последнее выражение описывает гармонические колебания ионов относительно их положения равновесия. Соответствующее приближение называется гармоническим. В соответствии с этим приближением волновая функция кристалла имеет вид

$$\Psi_{nv}(\mathbf{r}; \mathbf{u}) = \chi_{nv}^{(0)}(\mathbf{u}) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0), \quad (1.1.23)$$

а соответствующее собственное значение равно

$$\mathcal{E}_{nv} = E_n^{(0)}(\mathbf{R}^0) + \kappa^2 \mathcal{E}_{nv}^{(2)}. \quad (1.1.24)$$

Последние два равенства получаются при подстановке (1.1.10) в (1.1.3) с учетом (1.1.4) и с последующим разложением всех величин в ряд по  $\kappa$ . Мы видим, что гармоническое приближение является частным случаем адиабатического приближения. Если мы продолжим процедуру разложения за пределы второго порядка, в (1.1.9) появятся ангармонические члены.

Подводя итоги данного раздела, кратко обсудим справедливость адиабатического приближения. Соответствующий критерий можно получить из (1.1.17), если потребовать, чтобы выполнялось неравенство  $|c_v^{(n)}| \ll 1$  для  $n \neq m$ . Используя (1.1.8), теорему вириала и тот факт, что в твердом теле средний квадрат амплитуды колебания атома пропорционален  $\omega^{-1}$  ( $\omega$  — характерная частота колебаний, см. (1.4.51)), получаем условие  $\hbar\omega / |\mathcal{E}_{mv} - \mathcal{E}_{nv}| \ll 1$ . Из-за большой щели в электронном спектре это условие достаточно хорошо удовлетворяется в диэлектриках и полупроводниках. В узкозонных полупроводниках были обнаружены эффекты неадиабатичности [350]. В металлах указанный выше критерий нарушается. Тем не менее оказывается, что, вообще говоря, адиабатическое приближение справедливо и в металлах [71]. Неадиабатичность определяется в металлах параметром  $\hbar\omega/\epsilon_F$  ( $\epsilon_F$  — энергия Ферми). Заметим, что существуют некоторые указания на то, что неадиабатичность может проявляться в веществах с сильными электронными корреляциями [219].

## 1.2. Силовые постоянные и их свойства

В предыдущем разделе мы выяснили, что движение атомов в твердом теле описывается, вообще говоря, многочастичным потенциалом, зависящим от мгновенного положения атомов.

Разбив мгновенное положение  $R(l)$   $l$ -го атома на положение равновесия  $x(l)$  и смещение  $u(l)$ , согласно

$$R(l) = x(l) + u(l) \quad (1.2.1)$$

мы можем формально разложить  $\Phi$  по степеням смещений:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_n \\ l_1 \dots l_n}} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n) u_{\alpha_1}(l_1) \dots u_{\alpha_n}(l_n). \quad (1.2.2)$$

Здесь  $u_{\alpha}(l)$  есть  $\alpha$ -я декартова координата  $u(l)$ ,  $\Phi_0$  — потенциальная энергия статической решетки и

$$\Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n) = \left. \frac{\partial^n \Phi}{\partial u_{\alpha_1}(l_1) \dots \partial u_{\alpha_n}(l_n)} \right|_0, \quad (1.2.3)$$

где символом  $0$  означает, что производная вычисляется, когда все атомы находятся в состоянии покоя.

Из (1.2.3) следует, что коэффициенты  $\Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n)$  полностью симметричны по индексам  $l_1 \alpha_1, l_2 \alpha_2, \dots$ .

Физический смысл коэффициентов  $\Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n)$  становится очевидным, если рассмотреть силу, действующую на  $l$ -й атом в  $\alpha$ -м направлении

$$\begin{aligned} F_{\alpha}(l) &= -\partial \Phi / \partial u_{\alpha}(l) \\ &= -\Phi_{\alpha}(l) - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_n \\ l_1 \dots l_n}} \frac{1}{n!} \Phi_{\alpha \alpha_1 \dots \alpha_n}(ll_1 \dots l_n) u_{\alpha_1}(l_1) \dots u_{\alpha_n}(l_n). \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

$-\Phi_{\alpha}(l)$  есть сила в  $\alpha$ -м направлении, действующая на  $l$ -й атом, когда все остальные атомы в кристалле находятся в состоянии покоя,  $-\Phi_{\alpha \alpha_1}(ll_1)$  с точностью до первого порядка есть  $\alpha$ -я составляющая силы, действующей на  $l$ -й атом вследствие единичного смещения  $l_1$ -го атома в  $\alpha_1$ -м направлении, и т.д. Поэтому коэффициенты  $\Phi_{\alpha}(l)$ ,  $\Phi_{\alpha \alpha_1}(ll_1)$ ,  $\Phi_{\alpha \alpha_1 \alpha_2}(ll_1 l_2), \dots$  называются атомными силовыми постоянными соответственно первого, второго, третьего, . . . порядков.

Если состояние покоя атома есть также положение равновесия, постоянная первого порядка  $\Phi_{\alpha}(l)$  тождественно обращается в нуль. Хотя для конечного кристалла отсутствие результирующей силы, действующей на любой атом, т.е.  $\Phi_{\alpha}(l) = 0$ , является единственным условием того, чтобы состояние покоя и положение равновесия совпали, для бесконечного кристалла условие равновесия оказывается неоднозначным ([54, гл. 23], см. также [331]): а)  $\Phi_{\alpha}(l) = 0$  для лю-

бого атома и б) расположение атомов соответствует отсутствию внешних давлений. В конечном кристалле последнее условие выполняется автоматически, если предыдущее удовлетворено (для любого атома, включая и находящиеся вблизи поверхности).

В ряде задач, например при изучении влияния на динамические свойства кристалла внешних давлений или деформаций, удобно раскладывать потенциал решетки относительно положения покоя, которое в этом случае отличается от положения равновесия (см. также разд. 4.2).

Оставляя в стороне специфические особенности, характеризующие отдельные решетки, можно показать, что силовые постоянные  $\Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n)$  подчиняются ряду общих ограничений, вытекающих из определенных условий инвариантности, которым должны удовлетворять любые твердые тела. Ограничения делятся на два типа. Первый тип следует из инвариантности потенциала решетки и его производных по отношению к таким смещениям атомов, когда решетка смещается на бесконечно малое расстояние как жесткое целое (трансляция, вращение). Второй тип связан с симметрией и структурой конкретного кристалла.

При бесконечно малом смещении  $\mathbf{v}$  решетки как жесткого целого потенциал кристаллического поля и его производные не должны меняться. Заменяя в (1.2.2)  $\mathbf{u}$  на  $\mathbf{v}$ , получаем

$$\sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_n \\ l_1 \dots l_n}} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n) v_{\alpha_1} \dots v_{\alpha_n} = 0 \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (1.2.5)$$

где  $v_\alpha$  есть  $\alpha$ -я компонента  $\mathbf{v}$ . Так как (1.2.5) должно удовлетворяться для всех значений  $\mathbf{v}$ , мы имеем

$$\sum_{l_1 \dots l_n} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n) = 0 \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (1.2.6)$$

Совершенно аналогично из инвариантности производных потенциала относительно бесконечно малых смещений решетки как жесткого целого получаем соотношение

$$\sum_{l_n} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(ll_1 \dots l_n) = 0 \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (1.2.7)$$

Из инвариантности кристаллического потенциала и его производных относительно бесконечно малого вращения решетки как жесткого

целого:

$$\mathbf{x}(l) \rightarrow \mathbf{x}'(l) = \Omega \mathbf{x}(l) \quad (1.2.8)$$

$$\Omega_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} + \omega_{\alpha\alpha'}, \quad (1.2.9)$$

где  $\omega_{\alpha\alpha'}$  — бесконечно малая антисимметричная матрица

$$\omega_{\alpha\alpha'} = -\omega_{\alpha'\alpha}, \quad (1.2.10)$$

Можно получить следующее условие:

$$\begin{aligned} & \sum_{l_{n+1}} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n \alpha'}(l_1 \dots l_n l_{n+1}) x_{\alpha}(l_{n+1}) \\ & + \sum_{\lambda=1}^n \sum_{\alpha' \lambda} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha' \lambda \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_{\lambda} \dots l_n) \delta_{\alpha\alpha \lambda} \delta_{\alpha' \alpha' \lambda} \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

должно быть симметричным по отношению к перестановке  $\alpha$  и  $\alpha'$  ( $x_{\alpha}(l)$  есть  $\alpha$ -я компонента  $\mathbf{x}(l)$ ), т.е. что силовые постоянные разных порядков не являются независимыми друг от друга. Здесь мы не будем доказывать соотношение (1.2.11), но проверим его для  $n = 0, 1$ . За более общим доказательством (1.2.11) отошлем читателя, например, к книге [239].

Чтобы проверить (1.2.11) для  $n = 0$ , разложим потенциал до первого порядка (ср. (1.2.2)) и воспользуемся, согласно (1.2.8) и (1.2.9), следующим выражением для смещений:

$$u_{\alpha}(l) = \sum_{\alpha_1} \omega_{\alpha\alpha_1} x_{\alpha_1}(l). \quad (1.2.12)$$

Из инвариантности потенциала относительно преобразования (1.2.8) получаем

$$\sum_l \Phi_{\alpha}(l) x_{\alpha'}(l) = \sum_l \Phi_{\alpha'}(l) x_{\alpha}(l) \quad (1.2.13)$$

в согласии с (1.2.11).

Для случая  $n = 1$  возьмем выражение для силы, действующей на атом (ср. (1.2.4)), с точностью до первого порядка и подставим смещение (1.2.12) в это выражение. Окончательное выражение для силы имеет вид

$$F_{\alpha'}(l) = -\Phi_{\alpha}(l) - \sum_{l_1 \alpha_1} \Phi_{\alpha\alpha_1}(ll_1) \omega_{\alpha_1\alpha} x_{\alpha_1}(l_1). \quad (1.2.14)$$

Далее, вращение (1.2.8) преобразует силу  $F_{\alpha}(l)$  как вектор согласно выражению

$$F_{\alpha'}(l) = \sum_{\alpha_1} (\delta_{\alpha\alpha_1} + \omega_{\alpha\alpha_1}) F_{\alpha_1}(l). \quad (1.2.15)$$

Сравнивая (1.2.14) и (1.2.15) и учитывая, что  $F_\alpha(l) = -\Phi_\alpha(l)$ , мы получаем соотношение

$$\sum_{l_1} \Phi_{\alpha_1\alpha}(ll_1) x_\alpha(l_1) + \delta_{\alpha_1\alpha} \Phi_\alpha(l) = \sum_{l_1} \Phi_{\alpha_1\alpha}(ll_1) x_\alpha(l_1) + \delta_{\alpha_1\alpha} \Phi_\alpha(l) \quad (1.2.16)$$

в согласии с (1.2.11).

Сделаем несколько замечаний, касающихся ограничений на силовые постоянные, которые были рассмотрены выше. В системе из  $N$  атомов потенциал  $\Phi$  должен быть функцией  $3N - 6$  независимых обобщенных координат, таких, как расстояние между атомами и соответствующие углы, которые являются трансляционно и вращательно инвариантными величинами. Так как обобщенные координаты являются независимыми друг от друга, коэффициенты разложения различных порядков  $\Phi$  по отношению к этим функциям независимы. Произвольный выбор этих коэффициентов определит нам потенциал  $\Phi$ . Если же мы выразим  $\Phi$  через  $3N$  декартовых координат, соответствующие коэффициенты разложения должны будут удовлетворять указанным выше условиям для того, чтобы гарантировать инвариантность  $\Phi$  относительно трансляций и вращений тела как целого. Именно благодаря последнему условию, разложение потенциала по декартовым координатам будет содержать ангармонические члены, даже если соответствующее разложение по обобщенным координатам строго гармоническое.

Обсудим сейчас ограничения, накладываемые на силовые постоянные симметрией конкретного кристалла. Полагается, что кристалл имеет бесконечную протяженность. Вектор положения  $\mathbf{x}(l, \kappa)$   $\kappa$ -го атома в  $l$ -й элементарной ячейке дается равенством

$$\mathbf{x}(l, \kappa) = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(\kappa). \quad (1.2.17)$$

Здесь  $\mathbf{x}(l)$  обозначает вектор положения  $l$ -й элементарной ячейки (координаты узла ячейки)

$$\mathbf{x}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.2.18)$$

где  $l_1, l_2, l_3$  — целые числа, условно обозначаемые символом  $l$ , а  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — базисные векторы трансляции решетки. Векторы решетки (1.2.18) определяют так называемые решетки Браве:  $\mathbf{x}(\kappa)$  описывает положение  $\kappa$ -го атома относительно узла элементарной ячейки, в которой он расположен. Границы симметричной элементарной ячейки (примитивной ячейки Вигнера — Зейтца) строятся как плос-

кости, делящие пополам линии между точками решетки Браве — ближайшими соседями, вторыми соседями и т.д

Пространственная группа кристалла образуется совокупностью операций симметрии  $\{S | v(S) + x(m)\}$  со свойством

$$\{S | v(S) + x(m)\} x(lx) = Sx(lx) + v(S) + x(m) \equiv x(LK) \quad (1.2.19)$$

(см. приложение 1). Здесь  $S$  является действительным ортогональным матричным представлением собственных и несобственных вращений точечных групп пространственной группы. Вектор  $v(S)$  — наименьший из простейших векторов трансляции. Он описывает элементы симметрии, называемые винтовыми осями и плоскостями скольжения. Согласно определению операции симметрии, в узле решетки  $x(LK)$  находится атом того же сорта, что и в  $x(lx)$ .

Потенциальная энергия кристалла  $\Phi$  должна оставаться неизменной при действии оператора симметрии (1.2.19), т.е.

$$\Phi(\dots x(LK) + Su(lx) \dots) = \Phi(\dots x(lx) + u(lx) \dots). \quad (1.2.20)$$

Разлагая обе части равенства (1.2.20) по степеням вектора смещения  $u$  и сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях, получаем соотношения, описывающие преобразование силовых постоянных при указанном преобразовании:

$$\Phi_{\alpha}(LK) = \sum_{\alpha_1} S_{\alpha\alpha_1} \Phi_{\alpha_1}(lx), \quad (1.2.21)$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(LK, L'K') = \sum_{\alpha_1\alpha_2} S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2} \Phi_{\alpha_1\alpha_2}(lx, l'x'), \quad (1.2.22)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}(LK, L'K', L''K'') &= \sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2} S_{\alpha''\alpha_3} \\ &\times \Phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(lx, l'x', l''x''), \quad \text{и т.д.} \end{aligned} \quad (1.2.23)$$

С помощью этих соотношений можно определить независимые отличные от нуля элементы силовых постоянных, ограничивая себя такими операциями симметрии, которые оставляют аргументы неизменными или переставляют их.

В частном случае операции симметрии  $\{E | x(m)\}$ , где  $E$  означает матрицу  $3 \times 3$ , узел решетки  $x(lx)$  переходит в узел  $x(LK) = x(l + mx)$  и уравнения (1.2.21) и (1.2.23) принимают вид

$$\Phi_{\alpha}(l + mx) = \Phi_{\alpha}(lx), \quad (1.2.24)$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(l + mx, l' + mx') = \Phi_{\alpha\alpha'}(lx, l'x'), \quad (1.2.25)$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(l + m\alpha, l' + m\alpha', l'' + m\alpha'') = \Phi_{\alpha\alpha'}(l\alpha, l'\alpha', l''\alpha''), \text{ и т. д.} \quad (1.2.26)$$

Подставляя в (1.2.24)  $m = -l$ , мы видим, что  $\Phi_{\alpha}(l\alpha)$  не зависит от  $l$ . Аналогично мы видим, что будучи функцией  $l$  и  $l'$ ,  $\Phi_{\alpha\alpha'}(l\alpha, l'\alpha')$  зависит только от разности  $l - l'$ , а  $\Phi_{\alpha\alpha'\alpha''}(l\alpha, l'\alpha', l''\alpha'')$  — только от любых двух из разностей  $l'' - l$ ,  $l'' - l'$ ,  $l'' - l'$  и т.д.

Подытоживая этот раздел, сделаем несколько замечаний, касающихся атомных силовых постоянных. Силовые постоянные можно рассматривать как параметры теории, которые могут быть определены из экспериментальных данных. Например, гармонические силовые постоянные обычно выводятся из частот колебаний решетки. Чтобы получить гармонические силовые постоянные единственным способом, необходимо знать также собственные векторы решетки [240].

С другой стороны, можно предположить аналитическое выражение для энергии взаимодействия двух или более атомов (см., например, [250, гл. 3]), которые позволяют выразить силовые постоянные всех порядков через параметры, входящие в эти выражения. В предыдущем подходе число необходимых параметров сильно уменьшается благодаря ограничениям на силовые постоянные, выведенным выше. В последнем подходе атомные силовые постоянные автоматически удовлетворяют этим ограничениям.

### 1.3. Уравнения движения, их решения, фононы

В гармоническом приближении потенциальная энергия квадратична по смещениям атомов и гамильтониан колебаний имеет вид

$$H = \sum_l p_{\alpha}^2(l)/2M_l + \frac{1}{2} \sum_{ll'\alpha\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(ll') u_{\alpha}(l) u_{\alpha'}(l'), \quad (1.3.1)$$

где  $u_{\alpha}(l)$  и  $p_{\alpha}(l)$  —  $\alpha$ -е декартовы координаты смещения и импульса, атома с номером  $l$ , соответственно;  $M_l$  — масса  $l$ -го атома и  $\Phi_{\alpha\alpha'}(ll')$  — гармонические силовые постоянные.

Запишем уравнение движения для смещений атомов в гармоническом приближении:

$$M_l \ddot{u}_{\alpha}(l) = - \sum_{l'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(ll') u_{\alpha'}(l'). \quad (1.3.2)$$

Это уравнение можно получить из классических уравнений Гамильтона



$$\dot{u}_\alpha(l) = \partial H / \partial p_\alpha(l) = p_\alpha(l) / M_l, \quad (1.3.3)$$

$$\dot{p}_\alpha(l) = -\partial H / \partial u_\alpha(l) = -\sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l'l') u_{\alpha'}(l') \quad (1.3.4)$$

или квантовомеханических уравнений движения

$$\dot{u}_\alpha(l) = \frac{i}{\hbar} [H, u_\alpha(l)] = p_\alpha(l) / M_l, \quad (1.3.5)$$

$$\dot{p}_\alpha(l) = \frac{i}{\hbar} [H, p_\alpha(l)] = -\sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l'l') u_{\alpha'}(l'), \quad (1.3.6)$$

где мы использовали гамильтониан (1.3.1), а в (1.3.5) и (1.3.6) — коммутационные соотношения

$$[u_\alpha(l), p_{\alpha'}(l')] = i\hbar \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'}, [u_\alpha(l), u_{\alpha'}(l')] = [p_\alpha(l), p_{\alpha'}(l')] = 0. \quad (1.3.7)$$

Если мы будем искать решение (1.3.2) в виде

$$u_\alpha(l) = \frac{B_\alpha(l)}{(M_l)^{1/2}} e^{-i\omega t}, \quad (1.3.8)$$

то не зависящая от времени амплитуда  $B_\alpha(l)$  будет удовлетворять уравнению

$$\omega^2 B_\alpha(l) = \sum_{l'} D_{\alpha\alpha'}(l'l') B_{\alpha'}(l'), \quad (1.3.9)$$

где

$$D_{\alpha\alpha'}(l'l') = \Phi_{\alpha\alpha'}(l'l') / \sqrt{M_l M_{l'}}. \quad (1.3.10)$$

Матрица  $D_{\alpha\alpha'}(l'l')$  называется динамической матрицей.

В случае кристалла с  $N$  атомами, динамическая матрица (1.3.10) — действительная симметричная матрица размерности  $3N$ . Таким образом, уравнение (1.3.9) для собственных значений имеет  $3N$  решений, обозначаемых индексами  $s$ , которые пробегают значения от 1 до  $3N$ :

$$\omega_s^2 B_\alpha^{(s)}(l) = \sum_{l'} D_{\alpha\alpha'}(l'l') B_{\alpha'}^{(s)}(l'). \quad (1.3.11)$$

Из-за того, что динамическая матрица действительна и симметрична, ее собственные значения  $\omega_s^2$  — действительны. Для устойчивости системы в гармоническом приближении необходимо, чтобы  $\omega_s$  были действительными: согласно (1.3.8), мнимая частота соответствует движению атомов с такой амплитудой, которая экспоненциально нарастает во времени. Далее, собственные векторы  $B_\alpha^{(s)}(l)$  можно выбрать действительными и ортогональными, чтобы они удовлетво-

ряли условиям ортонормированности и полноты,

$$\sum_{l\alpha} B_{\alpha}^{(s)}(l) B_{\alpha}^{(s')}(l) = \delta_{ss'}, \quad (1.3.12)$$

$$\sum_s B_{\alpha}^{(s)}(l) B_{\alpha}^{(s)}(l') = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (1.3.13)$$

Собственное колебание с частотой  $\omega_s$  и волновым вектором  $R_{\alpha}^{(s)}(l)$  называется  $s$ -м нормальным колебанием системы.

Предполагая решение (1.3.11) известным, мы можем упростить гамильтониан (1.3.1), заменив операторы  $u_{\alpha}(l)$  и  $p_{\alpha}(l)$  новыми операторами  $b_s$  и  $b_s^+$ , которые определяются равенствами

$$u_{\alpha}(l) = \left( \frac{\hbar}{2M_l} \right)^{1/2} \sum_s \frac{B_{\alpha}^{(s)}(l)}{\sqrt{\omega_s}} (b_s + b_s^+), \quad (1.3.14)$$

$$p_{\alpha}(l) = \frac{1}{i} \left( \frac{\hbar M_l}{2} \right)^{1/2} \sum_s \sqrt{\omega_s} B_{\alpha}^{(s)}(l) (b_s - b_s^+). \quad (1.3.15)$$

Обратное преобразование легко находится с помощью (1.3.12):

$$b_s = \left( \frac{1}{2\hbar} \right)^{1/2} \sum_{l\alpha} B_{\alpha}^{(s)}(l) \left\{ \sqrt{M_l \omega_s} u_{\alpha}(l) + \frac{i p_{\alpha}(l)}{\sqrt{M_l \omega_s}} \right\}, \quad (1.3.16)$$

$$b_s^+ = \left( \frac{1}{2\hbar} \right)^{1/2} \sum_{l\alpha} B_{\alpha}^{(s)}(l) \left\{ \sqrt{M_l \omega_s} u_{\alpha}(l) - \frac{i p_{\alpha}(l)}{\sqrt{M_l \omega_s}} \right\}. \quad (1.3.17)$$

С помощью (1.3.7) можно проверить следующие коммутационные соотношения для новых операторов:

$$[b_s, b_s^+] = \delta_{ss'}, \quad [b_s, b_{s'}] = [b_s^+, b_{s'}] = 0. \quad (1.3.18)$$

Заменяя операторы в гамильтониане (1.3.1) согласно (1.3.14) и (1.3.15), получаем

$$H = \sum_{s=1}^{3N} \hbar \omega_s (b_s^+ b_s + 1/2), \quad (1.3.19)$$

что представляет собой гамильтониан суммы  $3N$  независимых гармонических осцилляторов.

Оператор  $N_s \equiv b_s^+ b_s$ , появившийся в гамильтониане (1.3.19), является эрмитовым оператором, и, следовательно, имеет действительные собственные значения. Он называется оператором числа частиц.

Используя представление, в котором оператор  $N_s$  диагонален

$$N_s |n_s\rangle = n_s |n_s\rangle, \quad (1.3.20)$$

из соотношения

$$\begin{aligned} n_s &= \langle n_s | N_s | n_s \rangle = \sum_{m_s} \langle n_s | b_s^+ | m_s \rangle \langle m_s | b_s | n_s \rangle \\ &= \sum_{m_s} |\langle m_s | b_s | n_s \rangle|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (1.3.21)$$

видим, что собственные значения  $n_s$  оператора  $N_s$  больше нуля или равны нулю.

С помощью коммутационных соотношений (1.3.18) получаем

$$[N_s, b_s^+] = b_s^+, \quad (1.3.22)$$

$$[N_s, b_s] = -b_s, \quad (1.3.23)$$

а из (1.3.22) и (1.3.23) –

$$N_s(b_s | n_s \rangle) = (n_s - 1) (b_s | n_s \rangle), \quad (1.3.24)$$

$$N_s(b_s^+ | n_s \rangle) = (n_s + 1) (b_s^+ | n_s \rangle), \quad (1.3.25)$$

т.е.  $b_s$  и  $b_s^+$  действуют соответственно как операторы уничтожения и рождения.

Повторные применения оператора  $b_s$  к любому собственному состоянию должны в конечном счете дать нуль, так как в противном случае (1.3.24) может произвести состояние с отрицательными собственными значениями  $N_s$ , что противоречит (1.3.21). Следовательно,  $N_s$  имеет собственные значения

$$n_s = 0, 1, 2, \dots \quad (1.3.26)$$

В соответствии с (1.3.25) оператор  $b_s^+$  увеличивает собственное значение на единицу. Следовательно, состояние  $|n_s\rangle$ , нормированное на единицу, есть

$$|n_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_s!}} (b_s^+)^{n_s} |0\rangle, \quad (1.3.27)$$

где  $|0\rangle$  означает функцию основного состояния, обладающую свойством

$$b_s |0\rangle = 0. \quad (1.3.28)$$

Таким образом, собственные функции и собственные значения // в представлении числа частиц имеют вид

$$\left. \begin{aligned}
 |n_1, n_2, \dots, n_{3N}\rangle &= |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_{3N}\rangle \\
 &= \left( \prod_{s=1}^{3N} n_s! \right)^{-1/2} \prod_{s=1}^{3N} (b_s^+)^{n_s} |0\rangle, \\
 E_{n_1 n_2 \dots n_{3N}} &= \sum_{s=1}^{3N} \hbar \omega_s (n_s + 1/2),
 \end{aligned} \right\} \quad (1.3.29)$$

а операторы  $b_s$  и  $b_s^+$  действуют на состояния (1.3.29) следующим образом:

$$\begin{aligned}
 b_s |n_1 \dots n_s \dots n_{3N}\rangle &= \sqrt{n_s} |n_1 \dots (n_s - 1) \dots n_{3N}\rangle, \\
 b_s^+ |n_1 \dots n_s \dots n_{3N}\rangle &= \sqrt{n_s + 1} |n_1 \dots (n_s + 1) \dots n_{3N}\rangle.
 \end{aligned} \quad (1.3.30)$$

Стационарные состояния системы, описываемой гамильтонианом (1.3.19), характеризуются набором целых чисел  $n_s$ , которые обозначают число квантов с энергией  $\hbar \omega_s$  связанных с  $s$ -м осциллятором. Квант энергии  $\hbar \omega_s$  называется фононом.

На практике решение системы уравнений на собственные значения (1.3.11) представляют собой, вообще говоря, затруднительную математическую задачу, так как система (1.3.11) имеет порядок  $3N$ , где  $N$  – большое число. Однако для кристаллических веществ задача поддается решению из-за особенности динамической матрицы. В этом случае (благодаря периодичности решетки) динамическая матрица представляет собой простую рекуррентную сетку, что позволяет свести задачу к одной матрице, но гораздо меньшего порядка. Как будет показано ниже эта матрица лишь порядка  $3r$ , где  $r$  означает число атомов в элементарной ячейке.

В кристаллах с идеальной периодичностью массы атомов не зависят от индекса ячейки  $l$  и, согласно (1.2.25), атомные силовые постоянные  $\Phi_{\alpha\alpha'}(l, l')$  зависят лишь от разности  $l$  и  $l'$ , т.е. гамильтониан (1.3.1) коммутирует с оператором трансляции кристалла как целого на вектор трансляции решетки. Из последнего факта следует, что смещения атомов  $u_\alpha(l\kappa)$  должны быть одновременно собственными функциями оператора трансляций и гамильтониана. Тогда  $u_\alpha(l\kappa)$  должно иметь вид

$$u_\alpha(l\kappa) = \frac{e_\alpha(\kappa)}{\sqrt{M_\kappa}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x}(l) - \omega t)}, \quad (1.3.31)$$

где  $\mathbf{x}(l)$  вектор положения  $l$ -й элементарной ячейки (ср. (1.2.18)).

Чтобы определить вектор  $\mathbf{k}$  в (1.3.31), разделим бесконечный кристалл на параллелепипеды, грани которых определяются векторами решетки  $L\mathbf{a}_1, L\mathbf{a}_2, L\mathbf{a}_3$  ( $L^3 = N$  есть число примитивных элементарных ячеек в таком параллелепипеде), и наложим на  $\mathbf{u}(\mathbf{l}\kappa)$  периодические граничные условия

$$\mathbf{u}(l_1 l_2 l_3 \kappa) = \mathbf{u}(l_1 + m_1 L, l_2 + m_2 L, l_3 + m_3 L \kappa), \quad (1.3.32)$$

где  $m_1, m_2, m_3$  — целые числа. Из (1.3.31) и (1.3.32) мы найдем, что вектор  $\mathbf{k}$  должен определяться выражением

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{L} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{L} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{L} \mathbf{b}_3, \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots, L, \quad (1.3.33)$$

где

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_a}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_a}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_a}, \quad (1.3.34)$$

$$v_a = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \quad (1.3.35)$$

Здесь  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  — единичные векторы обратной решетки, т.е. выполняется условие

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.3.36)$$

а  $v_a$  — объем примитивной элементарной ячейки кристалла.

Чтобы найти все различные решения уравнения движения, удовлетворяющие условию (1.3.32), ограничимся вектором  $\mathbf{k}$ , лежащим в элементарной ячейке обратной решетки. Возьмем симметричную элементарную ячейку (первую зону Бриллюэна), которая строится аналогично ячейке Вигнера — Зейтца. Удобство такого выбора связано со свойством инвариантности первой зоны Бриллюэна по отношению к операциям точечной группы пространственной группы кристалла, которая также является точечной группой обратной решетки.

Подставляя (1.3.31) в (1.3.2), получим уравнения для собственных значений, определяющие соотношение между частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ :

$$\omega^2 e_{\alpha}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x}'\alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{x}\mathbf{x}' | \mathbf{k}) e_{\alpha'}(\mathbf{x}'), \quad (1.3.37)$$

где

$$D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{x}\mathbf{x}' | \mathbf{k}) = (M_{\alpha} M_{\alpha'})^{-1/2} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l\mathbf{x}, l'\mathbf{x}') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))}. \quad (1.3.38)$$

Для кристалла с  $r$  атомами в элементарной ячейке динамическая матрица  $\mathbf{D}(\mathbf{k})$  (1.3.38) представляет собой эрмитову  $3r \times 3r$ -матрицу

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = D_{\alpha'\alpha}^*(\kappa'\kappa | \mathbf{k}), \quad (1.3.39)$$

которая, согласно (1.3.38), обладает свойством

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | -\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha'}^*(\kappa\kappa' | \mathbf{k}). \quad (1.3.40)$$

Уравнения для собственных значений (1.3.37) при каждом  $\mathbf{k}$  имеют  $3r$  решений, обозначаемых индексами  $j$  (они пробегает значения от 1 до  $3r$  и называются номером ветви):

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) e_\alpha(\kappa | \mathbf{k}j) = \sum_{\alpha'} D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) e_{\alpha'}(\kappa' | \mathbf{k}j). \quad (1.3.41)$$

Таким образом, как уже отмечалось выше, уравнения для собственных значений (1.3.41) для периодического кристалла имеют порядок  $3r$ , а не  $3N$  (ср. (1.3.9)), что существенно упрощает нахождение собственных значений.

Из-за эрмитовости динамической матрицы (1.3.38) ее собственные значения  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  действительны, а устойчивость кристалла требует положительности  $\omega_j^2(\mathbf{k})$ , т.е. действительности  $\omega_j(\mathbf{k})$ . Более того, заменяя  $\mathbf{k}$  в (1.3.41) на  $-\mathbf{k}$  и взяв комплексное сопряжение от этого уравнения, мы находим, что  $\omega_j^2(-\mathbf{k})$  и  $e_\alpha^*(\kappa | -\mathbf{k}j)$  соответственно являются также собственными значениями и собственными векторами матрицы  $D(\mathbf{k})$ , т.е. при определенном выборе фазы можно положить

$$e_\alpha^*(\kappa | -\mathbf{k}j) = e_\alpha(\kappa | \mathbf{k}j) \quad (1.3.42)$$

и

$$\omega_j^2(-\mathbf{k}) = \omega_j^2(\mathbf{k}). \quad (1.3.43)$$

Отметим, что для решеток Браве собственные векторы  $e(\mathbf{k}j)$  действительны благодаря тому, что для этих решеток отражение является операцией симметрии; следовательно,  $\Phi_{\alpha\alpha'}(l) = \Phi_{\alpha\alpha'}(-l)$  из (1.2.22) и, таким образом, из (1.3.38)  $D_{\alpha\alpha'}^*(\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k})$ .

Собственные векторы  $e_\alpha(\kappa | \mathbf{k}j)$  описывают поляризацию  $3r$  собственных колебаний кристалла, связанных с данным волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Мы можем положить, что они удовлетворяют условиям ортонормированности и полноты

$$\sum_{\alpha} e_\alpha^*(\kappa | \mathbf{k}j) e_\alpha(\kappa' | \mathbf{k}j') = \delta_{jj'}, \quad (1.3.44)$$

$$\sum_j e_\alpha^*(\kappa | \mathbf{k}j) e_{\alpha'}(\kappa' | \mathbf{k}j) = \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (1.3.45)$$

так как  $D(\mathbf{k})$  является эрмитовым оператором, и его собственные функции определены только с точностью до произвольного постоянного множителя.

Ветви колебаний, вообще говоря, невырождены. Однако они могут касаться в определенных точках и на определенных линиях зоны Бриллюэна. Для того чтобы исследовать это вырождение и свойства симметрии  $\omega_j^2(\mathbf{k})$ , рассмотрим сейчас следствие преобразования  $\mathbf{k}$  в  $S\mathbf{k}$ , где, как и в (1.2.19),  $S$  — действительное ортонормированное матричное представление собственных и несобственных вращений точечной группы пространственной группы кристалла. Для простоты здесь ограничимся случаем кристалла лишь с одним атомом в элементарной ячейке. Общий случай произвольного числа атомов на элементарную ячейку будет рассмотрен в приложении 1.

Учитывая общий факт, что  $\Phi_{\alpha\alpha'}(l, l')$  как функция от  $l$  и  $l'$  зависит лишь от их разности, получаем из (1.3.39)

$$\left. \begin{aligned} D_{\alpha\alpha'}(S\mathbf{k}) &= \frac{1}{M} \sum_l \Phi_{\alpha\alpha'}(0, l) e^{i(S\mathbf{k})\mathbf{x}(l)} \\ &= \frac{1}{M} \sum_l \Phi_{\alpha\alpha'}(0, l) e^{i\mathbf{k}(S^{-1}\mathbf{x}(l))} \\ &= \frac{1}{M} \sum_l \Phi_{\alpha\alpha'}(0, L) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)}, \end{aligned} \right\} \quad (1.3.46)$$

где  $(S^{-1})_{\alpha\alpha'} = S_{\alpha'\alpha}$  и  $L$  обозначает узел решетки  $S\mathbf{x}(l)$ . Последняя строчка в (1.3.46) справедлива благодаря тому, что  $S\mathbf{x}(l)$  является вектором решетки.

Из (1.3.46) и (1.2.22) получаем

$$D_{\alpha\alpha'}(S\mathbf{k}) = \sum_{\alpha_1\alpha_1'} S_{\alpha\alpha_1} D_{\alpha_1\alpha_1'}(\mathbf{k}) (S^{-1})_{\alpha_1'\alpha'}, \quad (1.3.47)$$

т.е.  $D(S\mathbf{k})$  и  $D(\mathbf{k})$  связаны ортогональным преобразованием и, следовательно, имеют те же самые собственные значения

$$\omega_j^2(S\mathbf{k}) = \omega_j^2(\mathbf{k}). \quad (1.3.48)$$

Таким образом,  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  имеет симметрию точечной группы пространственной группы кристалла. Как будет показано в приложении 1, это также справедливо и для кристалла с несколькими атомами в элементарной ячейке. Если эта группа совпадает с голоэдрической группой, т.е. с группой всех вращений, оставляющих инвариантной решетку Браве кристалла, то  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  имеет симметрию зоны Бриллюэна. В слу-

чае нескольких атомов в элементарной ячейке это не всегда справедливо (см. приложение 1). Более того, следует заметить, что, согласно (1.3.43),  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  — четная функция  $\mathbf{k}$ , даже если точечная группа кристалла не содержит инверсии.

Давайте сейчас рассмотрим вырождение ветвей колебаний в точке  $\mathbf{k}$  зоны Бриллюэна, обладающей высокой симметрией (рис. 1.1). Для такой точки существуют операции  $S$ , отличные от единичного оператора, такие, что

$$S\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{K}, \quad (1.3.49)$$

где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки, т.е.

$$\mathbf{K} = \lambda_1 \mathbf{b}_1 + \lambda_2 \mathbf{b}_2 + \lambda_3 \mathbf{b}_3 \quad (1.3.50)$$

с  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ , задаваемыми равенствам (1.3.34), и целыми  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Для операций  $S$ , обладающих свойством (1.3.49), уравнение (1.3.47) имеет вид

$$[D(\mathbf{k}), S] = 0. \quad (1.3.51)$$

Таким образом, если мы применим операцию  $S$  к собственной функции матрицы  $D(\mathbf{k})$ , то можем получить новую функцию, линейно независимую от предыдущей, но обе функции будут иметь одинаковые собственные значения. Изучение этих так называемых существенных вырождений требует, чтобы мы определили неприводимое пред-

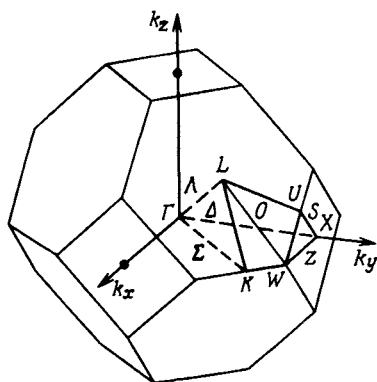


Рис. 1.1. Зона Бриллюэна кристалла с решеткой алмаза. Соответственно прописными греческими и латинскими буквами обозначены точки и линии высокой симметрии, определенные согласно (1.3.49).



ставление подгруппы, образуемой операциями  $S$ , удовлетворяющими (1.3.51) (более детально см. приложение 1).

Собственное значение уравнения (1.3.41) имеет три решения с нулевой частотой. В этом легко убедиться, подставляя (1.3.38) в (1.3.41) и используя соотношение

$$\sum_{l'l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\kappa l, \kappa' l') = 0, \quad (1.3.52)$$

которое следует из (1.2.7). Оказывается, что эти три решения с нулевой частотой даются выражением

$$e_\alpha(\kappa | 0j) = \sqrt{\frac{M_x}{M_T}} e_\alpha(j), \quad (1.3.53)$$

где  $e(j)$  ( $j = 1, 2, 3$ ) — три взаимно перпендикулярных единичных вектора, а  $M_T$  — общая масса атомов в примитивной элементарной ячейке кристалла. Колебания (1.3.53) с частотой  $\omega_j(\mathbf{0}) = 0$  ( $j = 1, 2, 3$ ) не изолированы, а представляют собой часть непрерывного спектра.

Справедливо соотношение

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} \omega_j(\mathbf{k}) = c_j(\hat{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}| \quad (j = 1, 2, 3), \quad (1.3.54)$$

где  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k} / |\mathbf{k}|$ . Чтобы увидеть это, разложим функцию

$$f(\omega^2, \mathbf{k}) = \det |\mathbf{D}(\mathbf{k}) - \omega^2 \mathbf{1}| \quad (1.3.55)$$

по степеням  $\omega^2$  и  $\mathbf{k}$ . С учетом (1.3.40) имеем

$$\left( \frac{\partial f(\omega^2, \mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)_0 = \mathbf{0}, \quad (1.3.56)$$

где индекс  $\mathbf{0}$  означает производную, вычисленную при  $\omega = 0, \mathbf{k} = \mathbf{0}$ .

Далее заметим, что справедливо  $f(\mathbf{0}, \mathbf{0}) = 0$ , так как уравнение для собственных значений (1.3.37) при  $\omega = 0, \mathbf{k} = \mathbf{0}$  должно иметь решение. Уравнение на собственные значения при разложении (1.3.55) будет иметь вид

$$\omega^2 \left( \frac{\partial f}{\partial \omega^2} \right)_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha\alpha'} k_\alpha k_{\alpha'} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial k_\alpha \partial k_{\alpha'}} \right)_0 + \text{Высшие члены} = 0, \quad (1.3.57)$$

из которого мы получаем (1.3.54) с

$$c_j(\hat{\mathbf{k}}) = \left[ \sum_{\alpha\alpha'} \left\{ k_\alpha k_{\alpha'} \left( \frac{\partial^2 f_j}{\partial k_\alpha \partial k_{\alpha'}} \right)_0 / 2 \left( \frac{\partial f_j}{\partial (-\omega^2)} \right)_0 \right\} \right]^{1/2}, \quad (1.3.58)$$

где  $f_j$  означает ту ветвь многозначной функции  $f$ , которая дает  $\omega_j(\mathbf{k})$ .

Аналогично собственные векторы, принадлежащие собственным значениям (1.3.54), становятся независимыми от  $\mathbf{k}$  в пределе  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Соответствующее движение атомов очень похоже на трансляцию кристалла как единого целого (ср. (1.3.53)).

Зависимость собственных частот от волнового вектора типа (1.3.54) характерна для упругого континуума.

Три ветви колебаний кристалла с длинноволновыми свойствами (1.3.54) называются акустическими ветвями. В пределе  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  собственные частоты остальных  $3r - 3$  ветвей кристалла имеют конечное значение и атомы различных подрешеток колеблются друг относительно друга как единое целое. В ионных кристаллах такое движение приводит к макроскопическим флуктуациям дипольного момента, посредством которого кристалл может взаимодействовать с электромагнитным излучением. Из-за этого свойства оставшиеся  $3r - 3$  ветвей названы оптическими. Для линейной двухатомной решетки зависимость частот акустического и оптического колебаний от волнового вектора (так называемые дисперсионные кривые) показана на рис. 1.2, а смещение атомов в такой решетке — на рис. 1.3. На

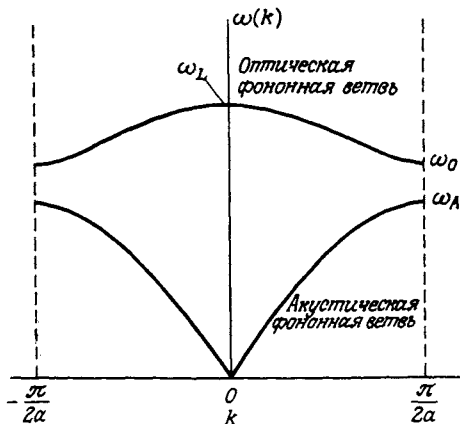


Рис. 1.2. Оптическая и акустическая фоновые ветви двухатомной линейной решетки с расстоянием между ближайшими соседями, равным  $a$ . Для решетки с постоянной взаимодействия между ближайшими соседями  $\gamma$  и массами  $M_1$  и  $M_2$  ( $M_1 \geq M_2$ ) предельные частоты равны  $\omega_A = (2\gamma/M_1)^{1/2}$ ;  $\omega_0 = (2\gamma/M_2)^{1/2}$  и  $\omega_L = [2\gamma(1/M_1 + 1/M_2)]^{1/2}$ .

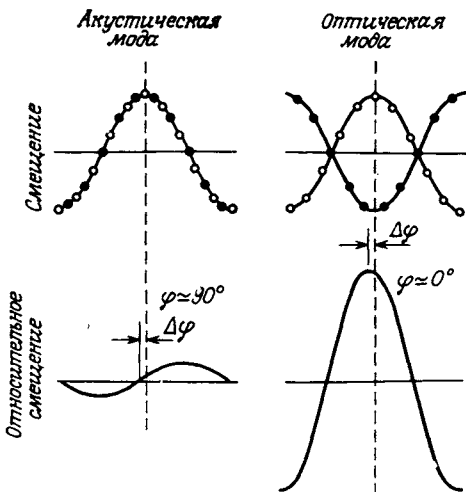


Рис. 1.3. Для акустических и оптических мод колебаний линейной двухатомной решетки с атомами равной массы показаны смещения (верхние кривые) и относительное смещение (нижние кривые) атомов для двух мод той же самой длины волны. Кривая относительного смещения для оптической моды находится примерно в фазе со смещением атомов, в то время как относительное смещение для акустической моды сдвинуто примерно на  $90^\circ$ . Сдвиг фазы  $\Delta\varphi$  от идеализированных значений 0 и  $90^\circ$  возникает из-за конечных размеров решетки. (Согласно [124].)

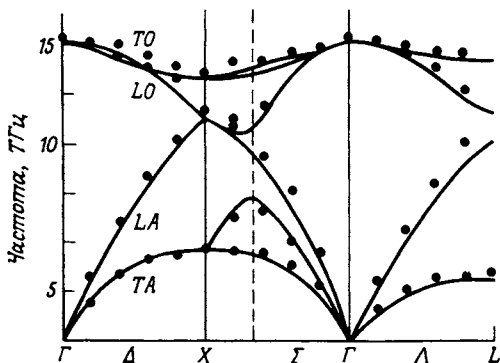


Рис. 1.4. Дисперсионные кривые для колебаний решетки кремния. Точки и линии высокой симметрии обозначены прописными греческими и латинскими буквами (см. рис. 1.1). Точками обозначены экспериментальные значения, полученные из данных по неупругому рассеянию холодных нейтронов (см. приложение 3). Сплошные кривые показывают результаты, полученные из модели заряда на связи (см. разд. 1.6.1.). TO, LO (TA, LA) обозначают поперечные и продольные оптические (акустические) моды. (Согласно [412]; экспериментальные точки из [121, 282].)

рис. 1.4 показаны дисперсионные кривые реального твердого тела (кремний). Отметим, что мощным методом определения дисперсионных кривых является нейтронная спектроскопия (см. обзор [122]; ср. также приложение 3).

Примечательно, что уравнение на собственные значения (1.3.11) имеет также три решения с нулевой частотой. Они имеют вид

$$B_{\alpha}^{(s)}(l) = \sqrt{\frac{M_l}{M_T}} B_{\alpha}^{(s)} , \quad (1.3.59)$$

где  $\mathbf{B}^{(s)}$  ( $s = 1, 2, 3$ ) – три любых взаимно перпендикулярных единичных вектора, а  $M_T$  – полная масса кристалла. Они описывают трансляцию кристалла как твердого тела.

Гамильтониан периодического кристалла можно диагонализировать совершенно аналогично описанному выше (ср. (1.3.14) – (1.3.17)), вводя новые операторы  $b_{\mathbf{k}j}$  и  $b_{\mathbf{k}j}^+$  согласно

$$u_{\alpha}(l\mathbf{x}) = \left(\frac{\hbar}{2M_x N}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{e_{\alpha}(\mathbf{x} | \mathbf{k}j)}{\sqrt{\omega_j(\mathbf{k})}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)} (b_{\mathbf{k}j} + b_{-\mathbf{k}j}^+) , \quad (1.3.60)$$

$$p_{\alpha}(l\mathbf{x}) = \frac{1}{i} \left(\frac{\hbar M_x}{2N}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}j} \sqrt{\omega_j(\mathbf{k})} e_{\alpha}(\mathbf{x} | \mathbf{k}j) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)} (b_{\mathbf{k}j} - b_{-\mathbf{k}j}^+) , \quad (1.3.61)$$

Здесь были использованы (1.3.42) и (1.3.43). Обратные соотношения имеют вид

$$b_{\mathbf{k}j} = \left(\frac{1}{2N\hbar}\right)^{1/2} \sum_{l\mathbf{x}\alpha} e_{\alpha}^*(\mathbf{x} | \mathbf{k}j) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)} \left\{ \sqrt{M_x \omega_j(\mathbf{k})} u_{\alpha}(l\mathbf{x}) + ip_{\alpha}(l\mathbf{x}) / \sqrt{M_x \omega_j(\mathbf{k})} \right\} , \quad (1.3.62)$$

$$b_{\mathbf{k}j}^+ = \left(\frac{1}{2N\hbar}\right)^{1/2} \sum_{l\mathbf{x}\alpha} e_{\alpha}(\mathbf{x} | \mathbf{k}j) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)} \left\{ \sqrt{M_x \omega_j(\mathbf{k})} u_{\alpha}(l\mathbf{x}) - ip_{\alpha}(l\mathbf{x}) / \sqrt{M_x \omega_j(\mathbf{k})} \right\} . \quad (1.3.63)$$

С помощью (1.3.7) находим коммутационные соотношения

$$[b_{\mathbf{k}j}, b_{\mathbf{k}'j'}] = \delta_{j'j} \Lambda(\mathbf{k} - \mathbf{k}') , [b_{\mathbf{k}j}, b_{\mathbf{k}'j'}] = [b_{\mathbf{k}j}^+, b_{\mathbf{k}'j'}^+] = 0 , \quad (1.3.64)$$

где

$$\Lambda(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_l e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)} = \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{K}} , \quad (1.3.65)$$

а  $\mathbf{K}$  – вектор обратной решетки (ср. (1.3.50)). В данном случае  $\mathbf{K}$  равно нулю, так как в (1.3.64)  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  полагаются лежащими в первой зоне Бриллюэна.

В результате гамильтониан приобретает вид (ср. (1.3.19))

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^{3r} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) [b_{\mathbf{k}j}^+ b_{\mathbf{k}j} + 1/2], \quad (1.3.66)$$

и периодический кристалл описывается аналогично (1.3.20) и (1.3.31), т.е.  $b_{\mathbf{k}j}^+$  и  $b_{\mathbf{k}j}$  — соответственно операторы рождения и уничтожения фононов, а собственные решения гамильтониана (1.3.66) записываются в виде

$$\begin{aligned} & |n_{j_1}(\mathbf{k}_1) \dots n_{j_{3r}}(\mathbf{k}_1) \dots n_{j_1}(\mathbf{k}_N) \dots n_{j_{3r}}(\mathbf{k}_N)\rangle = \\ & = \left( \prod_{\mathbf{k}} \prod_{j=1}^{3r} n_j(\mathbf{k})! \right)^{-1/2} \prod_{\mathbf{k}} \prod_{j=1}^{3r} (b_{\mathbf{k}j}^+)^{n_j(\mathbf{k})} |0\rangle, \end{aligned} \quad (1.3.67)$$

$$E_{n_{j_1}(\mathbf{k}_1) \dots n_{j_{3r}}(\mathbf{k}_1) \dots n_{j_1}(\mathbf{k}_N) \dots n_{j_{3r}}(\mathbf{k}_N)} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^{3r} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) (n_j(\mathbf{k}) + 1/2), \quad (1.3.68)$$

где

$$n_j(\mathbf{k}) = 1, 2, \dots \quad (1.3.69)$$

означают число фононов с частотой  $\omega_j(\mathbf{k})$ , находящихся в состоянии (1.3.67). Аналогично фотонам фононы являются бозонами, что видно из коммутационных соотношений (1.3.64) и (1.3.18). В отсутствие фононов энергия (1.3.68) представляет собой то, что обычно называют энергией нулевых колебаний, т.е. она равна соответственно  $\sum_{\mathbf{k}j} \hbar \omega_j(\mathbf{k})/2$  или  $\sum_s \hbar \omega_s/2$  (ср. (1.3.30)).

Следует отметить, что в неупорядоченных системах, которые удовлетворяют уравнению для собственных значений (1.3.11), понятие фонон часто применяют не к кванту  $\hbar \omega_s$ , а, как полагается в нейтронной спектроскопии, к квантам возбуждений типа плоских волн при условии, что такие возбуждения не слишком сильно подавлены беспорядком (с м. разд. 3.2).

Ангармонические члены в решеточном потенциале (1.2.2) вызывают взаимодействие между фононами. Чтобы показать это, заменим операторы смещения в потенциале (1.2.2) операторами рождения и уничтожения фононов с помощью выражений (1.3.14) или (1.3.60) соответственно. Ангармоническая часть гамильтониана  $H_A$  в случае периодического кристалла принимает вид

$$\begin{aligned} H_A = & \sum_{\mathbf{k}j} V(\mathbf{k}j) A_{\mathbf{k}j} + \\ & + \sum_{n=3}^{\infty} \sum_{\mathbf{k}_1 j_1} \dots \sum_{\mathbf{k}_n j_n} V(\mathbf{k}_1 j_1, \dots, \mathbf{k}_n j_n) A_{\mathbf{k}_1 j_1} \dots A_{\mathbf{k}_n j_n}, \end{aligned} \quad (1.3.70)$$

где

$$V(\mathbf{k}_1 j_1, \dots, \mathbf{k}_n j_n) = \frac{(1/n!) (\hbar/2N)^{n/2}}{(\omega_{j_1}(\mathbf{k}_1) \dots \omega_{j_n}(\mathbf{k}_n))^{1/2}} \times \\ \times \sum_{l_1 \alpha_1} \dots \sum_{l_n \alpha_n} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \alpha_1, \dots, l_n \alpha_n) \frac{e_{\alpha_1}(\alpha_1 | \mathbf{k}_1 j_1)}{\sqrt{M_{\alpha_1}}} \dots \frac{e_{\alpha_n}(\alpha_n | \mathbf{k}_n j_n)}{\sqrt{M_{\alpha_n}}} \times \\ \times \exp \{i[\mathbf{k}_1 \mathbf{x}(l_1) + \dots + \mathbf{k}_n \mathbf{x}(l_n)]\}, \quad (1.3.71)$$

и

$$A_{kj} = b_{kj} + b_{-kj}^*. \quad (1.3.72)$$

Первый член в правой части (1.3.70) тождественно обращается в нуль, если решеточный потенциал разложить относительно положений покоя атомов, которые являются также положениями равновесия (ср. разд. 1.2).

Согласно (1.3.71), коэффициенты  $V(\mathbf{k}_1 j_1, \dots, \mathbf{k}_n j_n)$  полностью симметричны и обладают свойством

$$V(\mathbf{k}_1 j_1, \dots, \mathbf{k}_n j_n) = V^*(-\mathbf{k}_1 j_1, \dots, -\mathbf{k}_n j_n). \quad (1.3.73)$$

Другое важное свойство этих коэффициентов следует из инвариантности силовых постоянных периодического кристалла относительно смещения решетки на любой вектор решетки  $\mathbf{x}(m)$  (ср. (1.2.26))

$$\Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \alpha_1, \dots, l_n \alpha_n) = \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 + m \alpha_1, \dots, l_n + m \alpha_n), \quad (1.3.74)$$

так как, если мы подставим (1.3.74) в (1.3.71), последнее равенство примет вид

$$V(\mathbf{k}_1 j_1, \dots, \mathbf{k}_n j_n) = \Delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n) \frac{(1/n!) (\hbar/2N)^{n/2}}{(\omega_{j_1}(\mathbf{k}_1) \dots \omega_{j_n}(\mathbf{k}_n))^{1/2}} \times \\ \times \sum_{l_1 \alpha_1} \dots \sum_{l_n \alpha_n} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(l_1 \alpha_1, \dots, l_n \alpha_n) \times \\ \times \frac{e_{\alpha_1}(\alpha_1 | \mathbf{k}_1 j_1)}{\sqrt{M_{\alpha_1}}} \dots \frac{e_{\alpha_n}(\alpha_n | \mathbf{k}_n j_n)}{\sqrt{M_{\alpha_n}}} \times \\ \times \exp \{i[\mathbf{k}_1 \mathbf{x}(l_1) + \dots + \mathbf{k}_n \mathbf{x}(l_n)]\}, \quad (1.3.75)$$

где  $\Delta(\mathbf{k})$  дается (1.3.65). Таким образом,

$$V(\mathbf{k}_1 j_1, \dots, \mathbf{k}_n j_n) = 0 \quad \text{всегда, кроме случая} \\ \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \dots + \mathbf{k}_n = \mathbf{K}, \quad (1.3.76)$$

где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки.

Равенство (1.3.76) предполагает, что фонону с волновым вектором  $\mathbf{k}$  приписывается так называемый кристаллический импульс, или квазиимпульс,  $\hbar\mathbf{k}$ . Оно соответствует закону сохранения квазиимпульса. Согласно этому равенству, в процессах взаимодействия фононов, описываемых с помощью  $H_A$  (1.3.70), квазиимпульс сохраняется с точностью до величины  $\hbar\mathbf{K}$ , которую можно считать импульсом, переданным кристаллу как целому. Если  $\mathbf{K} = 0$ , мы говорим о нормальном процессе, если  $\mathbf{K} \neq 0$  — о процессе переброса. Под последним можно подразумевать нормальное рассеяние плюс брэгговское отражение.

Из-за возможности процессов с  $\mathbf{K} \neq 0$  в (1.3.76) квазиимпульс и импульс реальной частицы существенно различаются. Это различие просистекает из того, что закон сохранения импульса в случае реальных частиц следует из инвариантности гамильтониана относительно бесконечно малых трансляций, в то время как закон (1.3.76) был выведен из инвариантности гамильтониана относительно трансляций на вектор решетки.

Вообще говоря, взаимодействие частиц и статистика частиц тесно связаны друг с другом. Это следует из того факта, что система находящаяся в неравновесном состоянии, релаксирует к равновесному посредством процессов взаимодействия между частицами. В случае фононной системы взаимодействие фононов, описываемое гамильтонианом  $H_A$  (1.3.70), обладает свойством несохранения числа частиц. Это следует из того, что  $H_A$  не коммутирует с оператором числа фононов  $\hat{N} = \sum_{\mathbf{k}j} b_{\mathbf{k}j}^+ b_{\mathbf{k}j}$ . Согласно этому, фононы ведут себя как бозоны с равным нулю химическим потенциалом.

#### 1.4. Термодинамические свойства и частотный спектр

Термодинамические функции кристалла в гармоническом приближении можно получить из статистической суммы

$$Z = \text{Tr} \{e^{-\beta H}\}, \tag{1.4.1}$$

где  $H$  — гамильтониан в гармоническом приближении;  $\beta = 1/kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана), а  $T$  — абсолютная температура. Вычисляя след в (1.4.1) в представлении, когда  $H$  диагонально, для периодического кристалла с помощью (1.3.66) и (1.3.67) мы найдем

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n_1(\mathbf{k}_1)=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{j_s}(\mathbf{k}_s)=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \sum_{\mathbf{k}j} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) [n_j(\mathbf{k}) + 1/2] \right\} = \\
 &= \prod_{\mathbf{k}j} \frac{\exp \left[ -\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \right]}{1 - \exp \left[ -\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \right]}. \quad (1.4.2)
 \end{aligned}$$

Свободная энергия Гельмгольца есть

$$F = -kT \ln Z = kT \sum_{\mathbf{k}j} \ln \left[ 2 \sinh (\hbar \omega_j(\mathbf{k})/2kT) \right]. \quad (1.4.3)$$

Внутренняя энергия  $E$ , теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  и энтропия  $S$  кристалла имеют вид

$$E = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{2} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \coth (\hbar \omega_j(\mathbf{k})/2kT), \quad (1.4.4)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k \sum_{\mathbf{k}j} \left( \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{2kT} \right)^2 / \sinh^2 (\hbar \omega_j(\mathbf{k})/2kT), \quad (1.4.5)$$

$$\begin{aligned}
 S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \sum_{\mathbf{k}j} \left\{ \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{2kT} \coth (\hbar \omega_j(\mathbf{k})/2kT) - \right. \\
 &\quad \left. - \ln \left[ 2 \sinh (\hbar \omega_j(\mathbf{k})/2kT) \right] \right\}. \quad (1.4.6)
 \end{aligned}$$

Мы видим, что в гармоническом приближении термодинамические функции являются аддитивными функциями собственных частот  $\omega_j(\mathbf{k})$ . Следовательно, все эти функции можно выразить как средние от спектральной плотности  $g(\omega)$ , определяемой таким образом, что  $g(\omega)d\omega$  есть доля собственных частот в интервале  $(\omega, \omega + d\omega)$ . Поэтому

$$F = 3rNkT \int d\omega \ln \left[ 2 \sinh (\hbar \omega/2kT) \right] g(\omega), \quad (1.4.7)$$

$$E = 3rN \frac{\hbar}{2} \int d\omega \coth (\hbar \omega/2kT) \omega g(\omega), \quad (1.4.8)$$

$$C_v = 3rNk \int d\omega \left[ \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 / \sinh^2 (\hbar \omega/2kT) \right] g(\omega), \quad (1.4.9)$$

$$\begin{aligned}
 S &= 3rNk \int d\omega \left\{ \frac{\hbar \omega}{2kT} \coth (\hbar \omega/2kT) - \ln \left[ 2 \sinh (\hbar \omega/2kT) \right] \right\} g(\omega). \\
 &\quad (1.4.10)
 \end{aligned}$$

Равенства (1.4.7) – (1.4.10) легко проверить с помощью следующего выражения для  $g(\omega)$ :



$$g(\omega) = \frac{1}{3rN} \sum_{\mathbf{k}j} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})); \quad (1.4.11)$$

при этом

$$\int_0^{\omega_L} d\omega g(\omega) = 1, \quad (1.4.12)$$

где  $\omega_L$  — наибольшая собственная частота кристалла.

Иногда более удобно работать с функцией распределения квадратов собственных частот  $G(\omega^2)$ , а не с  $g(\omega)$ , так как уравнение на собственные значения (1.3.41) дает квадраты собственных частот.  $G(\omega^2)$  определяется таким образом, что  $G(\omega^2)d\omega^2$  есть доля собственных частот, лежащих в интервале  $(\omega^2, \omega^2 + d\omega^2)$ . Она дается выражением

$$G(\omega^2) = \frac{1}{3rN} \sum_{\mathbf{k}j} \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})); \quad (1.4.13)$$

при этом

$$\int_0^{\omega_L^2} d\omega^2 G(\omega^2) = 1. \quad (1.4.14)$$

Из сравнения (1.4.11) и (1.4.13) получаем соотношение между  $g(\omega)$  и  $G(\omega^2)$

$$g(\omega) = 2\omega G(\omega^2). \quad (1.4.15)$$

Функцию частотного распределения  $G(\omega^2)$  можно представить как

$$G(\omega^2) = \frac{1}{3rN} \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int \frac{dS}{|V_{\mathbf{k}}\omega_j^2(\mathbf{k})|}, \quad (1.4.16)$$

где интегрирование по поверхности постоянной частоты определяется с помощью

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) = \omega^2, \quad (1.4.17)$$

а  $V$  — объем кристалла.

Чтобы вывести (1.4.16) из (1.4.13), заменим сумму по  $\mathbf{k}$  в (1.4.13) интегралом (см., например, [433, гл. 1])

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}, \quad (1.4.18)$$

а за элемент объема  $d\mathbf{k}$  выберем малый цилиндр площадью  $dS$ , расположенный перпендикулярно поверхности (1.4.17), так как из-за  $\delta$ -функ-

ции в (1.4.13) только малый слой величин  $k$  около этой поверхности вносит вклад в интеграл по  $k$ . Если теперь разложить аргумент  $\delta$ -функции в (1.4.13) около решения уравнения (1.4.17) до первой степени по волновому вектору, то из-за  $\delta$ -функции интеграл по направлению, перпендикулярному поверхности (1.4.17), легко считается. Остающийся поверхностный интеграл и содержится в (1.4.16).

Информацию о сингулярностях  $G(\omega^2)$  и  $g(\omega)$  получим из (1.4.16). Это уравнение полагает, что некий вид сингулярности появляется, когда  $\nabla_k \omega_j^2(k) = 0$  или разрывно меняет знак. Последняя ситуация имеет место в точках вырождения. Точки зоны Бриллюэна называются аналитическими критическими точками, если выполняются следующие условия:  $\nabla_k \omega_j^2(k) = 0$ ,  $\omega_j^2(k)$  можно разложить в ряд Тейлора и функциональный детерминант  $|\partial^2 \omega_j^2(k) / \partial k_\alpha \partial k_\alpha|$  не обращается в нуль. Существуют также неаналитические критические точки, но здесь мы их рассматривать не будем. В критических точках частотная зависимость имеет максимумы, минимумы или седловые точки.

Чтобы исследовать влияние критической точки на  $G(\omega^2)$ , обратим внимание на вклады одной из ветвей  $G_j(\omega^2)$ , так как, согласно (1.4.16), вклад этих ветвей аддитивен. Выберем главные оси  $k_1, k_2, k_3$  с началом координат в критической точке так, чтобы в окрестности аналитической критической точки мы имели бы разложение для  $\omega_j^2(k)$

$$\omega_j^2(k) = \omega_c^2 + \beta_1 k_1^2 + \beta_2 k_2^2 + \beta_3 k_3^2 + \dots \quad (1.4.19)$$

Будем классифицировать критические точки по типам 0, 1, 2 и 3. Номер типа дается числом отрицательных коэффициентов  $\beta$ . Мы видим, что тип 0 соответствует минимуму, типы 1 и 2 – седловой точке и тип 3 – максимуму.

Рассмотрим  $G_j(\omega^2)$  для критической точки типа 0. В этом случае поверхность постоянной частоты  $\omega_j^2(k) = \omega^2$  с  $\omega_j^2(k)$  из (1.4.19) представляет собой эллипсоид с объемом

$$\mathcal{V} = \frac{4\pi}{3(\beta_1\beta_2\beta_3)^{1/2}} [\omega^2 - \omega_c^2]^{3/2}. \quad (1.4.20)$$

С другой стороны, этот объем выражается через  $G_j(\omega^2)$

$$\mathcal{V} = 3r \frac{N}{V} (2\pi)^3 \int_0^{\omega^2} d\omega'^2 G_j(\omega'^2), \quad (1.4.21)$$

где мы учли (1.4.13) и (1.4.14) и использовали  $V/(2\pi)^3$  в качестве плотности точек в обратном пространстве в зоне Бриллюэна. Если мы продифференцируем (1.4.21) по  $\omega^2$ , то с помощью (1.4.20) получим

$$G_j(\omega^2) = \frac{V}{12r\pi^2 N(\beta_1\beta_2\beta_3)^{1/2}} |\omega^2 - \omega_c^2|^{1/2} \text{ при } \omega^2 > \omega_c^2. \quad (1.4.22)$$

Аналогичным способом можно получить выражения для величины  $G_j(\omega^2)$  и для критических точек других типов, а также для критических точек в одномерных (1d) и двумерных (2d) системах. Это приводит к следующим результатам (см., например, [257]:

1d:

тип 0 (минимум)

$$G_j(\omega^2) = \frac{v_a}{4\pi r(\beta_1)^{1/2}} |\omega^2 - \omega_c^2|^{-1/2} [1 + \text{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2)],$$

тип 1 (максимум)

$$G_j(\omega^2) = \frac{v_a}{4\pi r(|\beta_1|)^{1/2}} |\omega^2 - \omega_c^2|^{-1/2} [1 - \text{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2)],$$

(1.4.23)

2d:

тип 0 (минимум)

$$G_j(\omega^2) = \frac{v_a}{16\pi r(\beta_1\beta_2)^{1/2}} \text{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2),$$

тип 1 (седловая точка)

$$G_j(\omega^2) = -\frac{v_a}{8\pi^2 r(|\beta_1\beta_2|)^{1/2}} \ln |\omega^2 - \omega_c^2|,$$

тип 2 (максимум)

$$G_j(\omega^2) = -\frac{v_a}{16\pi r(\beta_1\beta_2)^{1/2}} \text{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2),$$

(1.4.24)

3d:

тип 0 (минимум)

$$G_j(\omega^2) = \frac{v_a}{24\pi^2 r(\beta_1\beta_2\beta_3)^{1/2}} |\omega^2 - \omega_c^2|^{1/2} [1 + \text{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2)],$$

тип 1 (седловая точка)

$$G_j(\omega^2) = \frac{v_a}{24\pi^2 r(|\beta_1\beta_2\beta_3|)^{1/2}} |\omega^2 - \omega_c^2|^{1/2} [-1 + \text{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2)],$$

тип 2 (седловая точка)

$$G_j(\omega^2) = -\frac{v_a}{24\pi^2 r(\beta_1\beta_2\beta_3)^{1/2}} |\omega^2 - \omega_c^2|^{1/2} [1 + \operatorname{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2)],$$

тип 3 (максимум)

$$G_j(\omega^2) = \frac{v_a}{24\pi^2 r(|\beta_1\beta_2\beta_3|)^{1/2}} |\omega^2 - \omega_c^2|^{1/2} [1 - \operatorname{sgn}(\omega^2 - \omega_c^2)], \quad (1.4.25)$$

где  $v_a = V/N$  — объем элементарной ячейки. Сингулярное поведение, описываемое уравнениями (1.4.23) — (1.4.25), показано на рис. 1.5. Чтобы проиллюстрировать такое поведение, на рис. 1.6 представлено поведение  $G(\omega^2)$  для одномерной двухатомной цепочки [257]. Следует отметить, что уравнения (1.4.23) — (1.4.25) представляют только сингулярный вклад в  $G_j(\omega^2)$  при  $\omega^2 \approx \omega_c^2$ . Полная частотная зависимость  $G_j(\omega^2)$  при  $\omega^2 = \omega_c^2$  является суммой этого вклада и вклада, аналитического при  $\omega^2 \approx \omega_c^2$ . Последнюю часть можно разложить по полиномам Лежандра и вычислить с помощью моментов частотного спектра. Прежде чем описывать это более детально, мы должны немного остановиться на проблеме критических точек.

Периодичность кристалла влечет за собой существование критических точек на поверхности постоянной частоты в  $k$ -пространстве и, следовательно, существование сингулярностей в частотном спектре. Это было получено ван Хове [184] на основе топологического рассмотрения, использующего общую теорему Морса. Так как формальное доказательство теоремы Морса лежит за пределами рассмотре-

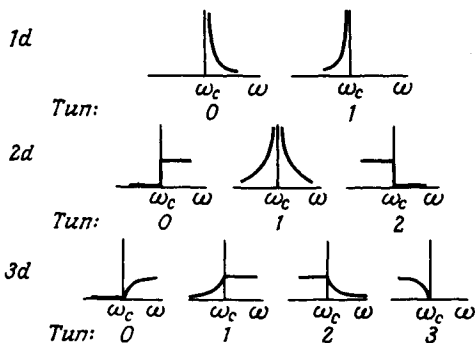


Рис. 1.5. Сингулярная часть функции распределения квадратов собственных частот  $G(\omega^2)$  для различных типов критических точек (см. (1.4.23) — (1.4.25)) в одно-, двух- и трехмерных кристаллах.

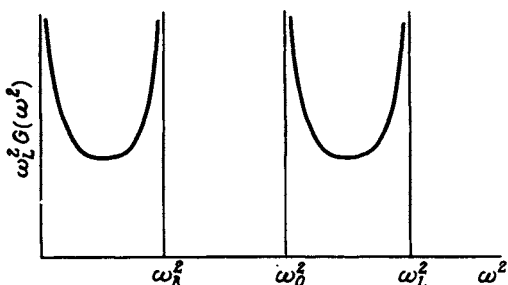


Рис. 1.6. Спектр квадратов собственных частот для одномерной двухатомной решетки. Для решетки с постоянной взаимодействия между ближайшими соседями  $\gamma$  и массами  $M_1$  и  $M_2$  ( $M_1 \geq M_2$ ) предельные значения частот равны  $\omega_A = (2\gamma/M_1)^{1/2}$ ,  $\omega_0 = (2\gamma/M_2)^{1/2}$  и  $\omega_L = [2\gamma(1/M_1 + 1/M_2)]^{1/2}$ .

ния данной книги, мы ограничимся здесь качественным выводом минимального числа критических точек, в частности для двумерной системы. Более детальное рассмотрение работы ван Хове читатель найдет в [294, 324].

В случае одномерной системы периодичность с очевидностью приводит к существованию по крайней мере одного минимума и одного максимума в каждой ветви  $\omega_j^2(\mathbf{k})$ . В двумерной системе  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  должна иметь по крайней мере один максимум и один минимум в каждом из своих периодов. На рис. 1.7 полагается, что максимум  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  расположен в точке  $A$  в одной ячейке (зоне Бриллюэна) в  $\mathbf{k}$ -простран-

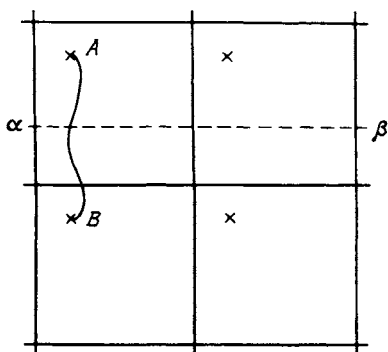


Рис. 1.7.  $\mathbf{k}$ -Пространство двумерной решетки, иллюстрирующее, каким образом существование одной критической точки приводит к существованию других (см. текст).

стве, а эквивалентный максимум — в точке  $B$  в соседней ячейке. Рассмотрим теперь изменение  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  вдоль линии  $(\alpha\beta)$ . Из-за периодичности должен существовать максимум на этой линии в некоторой точке каждой ячейки. Точки расположения этого максимума образуют непрерывную кривую, соединяющую точки  $A$  и  $B$ , которая изображена на рис. 1.7 сплошной линией. Ясно, что где-то на этой линии должен быть максимум, меньший любого другого максимума. Эта точка будет седловой. Из аналогичного рассмотрения, касающегося упомянутого выше минимума, получаем вторую седловую точку. Аналогичное качественное обсуждение можно провести и для трехмерных систем. Оно приводит к тому, что для каждой ветви  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  существует по крайней мере один максимум, один минимум, три седловые точки типа 1 и три седловые точки типа 2. С помощью топологического рассмотрения можно вывести соотношение между числом  $N^i$  аналитических критических точек типа  $i$ . В трехмерной системе эти так называемые соотношения Морса имеют вид

$$\begin{aligned} N^0 &\geq 1, \quad N^1 - N^0 \geq 2, \quad N^2 - N^1 + N^0 \geq 1, \\ N^3 - N^2 + N^1 - N^0 &= 0. \end{aligned} \quad (1.4.26)$$

Соотношения (1.4.26) дают неравенства, указанные выше:  $N^0 \geq 1$ ,  $N^1 \geq 3$ ,  $N^2 \geq 3$ ,  $N^3 \geq 1$ . Но эти соотношения можно также использовать для проверки, являются они достаточными или нет. Если нет, — необходимо учитывать большее количество критических точек. Наименьшее число критических точек, удовлетворяющих топологическим (см. (1.4.26)) и симметричным требованиям, называются минимальным набором критических точек.

Сингулярности, вносимые в  $G_j(\omega^2)$  неаналитическими критическими точками некоторых типов были рассмотрены в работе [294], где также рассматривалось применение соотношений типа (1.4.26) при наличии таких критических точек.

Вернемся теперь к моментам частотного спектра  $g(\omega)$ .  $n$ -й момент определяется равенством

$$\mu_n = \int_0^{\omega_L} d\omega g(\omega) \omega^n, \quad (1.4.27)$$

где  $\omega_L$  — наибольшая частота колебаний. Четные моменты могут быть записаны в эквивалентной форме

$$\mu_{2n} = \frac{1}{3rN} \sum_{kj} \omega_j^{2n}(\mathbf{k}) = \frac{1}{3rN} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr } \mathbf{D}^n(\mathbf{k}). \quad (1.4.28)$$

Здесь первая запись следует из (1.4.27) и (1.4.11), а вторая – из того факта, что динамическая матрица  $D^n(\mathbf{k})$  может быть диагонализována с помощью унитарного преобразования, которое оставляет инвариантным след матрицы и которая дает диагональную матрицу с элементами  $\omega_j^n(\mathbf{k})$ . Таким образом, четные моменты  $g(\omega)$  можно вычислять, не зная самой функции  $g(\omega)$ . Необходимо лишь вычислить след от соответствующей степени динамической матрицы.

Четные моменты (1.4.28) можно использовать для исследования аналитической части частотного спектра  $g(\omega)$ . Если учесть, что  $g(\omega)$  обращается тождественно в нуль при частотах, больших  $\omega_L$ , и предположить, что  $g(\omega)$  – четная функция  $\omega$ , то можно разложить функцию  $g(\omega)$  по полиномам Лежандра на интервале  $(-\omega_L, \omega_L)$

$$g(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} P_{2n} \left( \frac{\omega}{\omega_L} \right), \tag{1.4.29}$$

где

$$a_{2n} = \frac{1}{2} (4n + 1) \int_{-1}^1 dx g(\omega_L x) P_{2n}(x). \tag{1.4.30}$$

Таким образом, для безразмерных моментов

$$u_{2n} = \mu_{2n} / \omega_L^{2n}$$

мы получаем символическое выражение для  $a_{2n}$

$$\omega_L a_{2n} = (4n + 1) P_{2n}(x)|_{x^2 = u_{2n}}. \tag{1.4.31}$$

На практике обычно оставляют конечное число членов в разложении (1.4.29), так что поведение  $g(\omega)$  вблизи критической точки описывать подобным образом нельзя. Однако, если структура сингулярности известна, метод моментов можно распространить и на эти точки (см. [257, гл. 4] и ссылки там).

Рассмотрим теперь термодинамические функции (1.4.7) – (1.4.10) и, в частности, теплоемкость при низких температурах. Низкотемпературное поведение этих функций определяется, грубо говоря, функцией  $g(\omega)$  при малых  $\omega$ , а высокотемпературное – при больших  $\omega$ . При вычислении этих функций с помощью  $g(\omega)$  низкие температуры доставляют мало трудностей ввиду отсутствия сингулярностей у  $g(\omega)$  при малых  $\omega$ . Однако для высоких температур из-за указанных сингулярностей необходимо придумать еще сам метод для выражения термодинамических функций через моменты.

При низких частотах  $g(\omega)$  в трехмерном случае зависит от  $\omega$  как

$$g(\omega) = b_2 \omega^2 + O(\omega^4), \quad (1.4.32)$$

где

$$b_2 = \frac{v_a}{3r(2\pi)^3} \sum_{j=1}^3 \int d\Theta d\varphi \sin \Theta / c_j^3(\Theta, \varphi), \quad (1.4.33)$$

что следует из (1.4.11) и низкочастотного дисперсионного соотношения для трех акустических ветвей (см. (1.3.54))

$$\omega_j(\mathbf{k}) = c_j(\Theta, \varphi) |\mathbf{k}| + O(|\mathbf{k}|^3), \quad j = 1, 2, 3. \quad (1.4.34)$$

Здесь  $\Theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Величина  $c_j(\Theta, \varphi)$  представляет собой скорость звука (акустической ветви  $j$ ), распространяющегося в направлении, определяемом углами  $\Theta$  и  $\varphi$ . Так как собственные частоты оптических мод имеют конечный предел при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , последние не вносят вклады в (1.4.32).

Подставляя (1.4.32) в (1.4.9) и устремляя верхний предел в интеграле к бесконечности (так как  $kT \ll \hbar\omega_L$ ), получаем

$$C_v(T) = 3rNkb_2 \frac{4\pi^4}{15} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 + O(T^5). \quad (1.4.35)$$

Обычно первый член в правой части (1.4.35) принято записывать в виде

$$C_v(T) = \frac{12\pi^4 rNk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3, \quad (1.4.36)$$

где

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(\frac{3}{b_2}\right)^{1/3} \quad (1.4.37)$$

— так называемая дебаевская частота.

Равенство (1.4.36) совпадает с низкотемпературным выражением для теплоемкости, полученным в модели Дебая [112], которая предполагает, что твердое тело ведет себя как континуум во всем диапазоне частот. Эта модель дает частотный спектр

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{3rN} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) \omega^2 & \text{при } \omega \leq \omega_D, \\ 0 & \text{при } \omega > \omega_D, \end{cases} \quad (1.4.38)$$

Где  $c_t$  и  $c_l$  — скорости поперечной и продольной волн соответственно,  $\omega_D$  — некая частота обрезания (дебаевская частота), определяемая из условия нормировки



$$\int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = 1. \quad (1.4.39)$$

Однако  $\omega_D$  — не просто реальная максимальная частота колебаний кристалла. Согласно (1.4.38) и (1.4.39),  $\omega_D$  дается равенством

$$\omega_D^3 = 18\pi^2 r \frac{N}{V} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1}. \quad (1.4.40)$$

Используя (1.4.9) и (1.4.38), получаем выражение для теплоемкости

$$C_v(T) = 9rNk \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (1.4.41)$$

где температура Дебая  $\Theta_D$  определяется с помощью

$$k\Theta_D = \hbar\omega_D. \quad (1.4.42)$$

Для низких температур, таких, что  $T \ll \Theta_D$ , верхний предел интегрирования (1.4.41) можно считать бесконечным, и мы приходим к (1.4.36). Следовательно, хотя дебаевский спектр (1.4.38) и не имеет сходства с реальным спектром, он дает правильное низкотемпературное поведение теплоемкости. Это происходит благодаря тому, что теплоемкость при низких температурах в основном определяется поведением  $g(\omega)$  на малых частотах, т.е. длинноволновыми модами, для которых дискретная решетка ведет себя как континуум. Последний факт иллюстрируется рис. 1.8.

Из (1.4.37), (1.4.29) и (1.4.31) легко получить выражение для  $\Theta_D^3$  через моменты. Если мы запишем полиномы Лежандра в виде

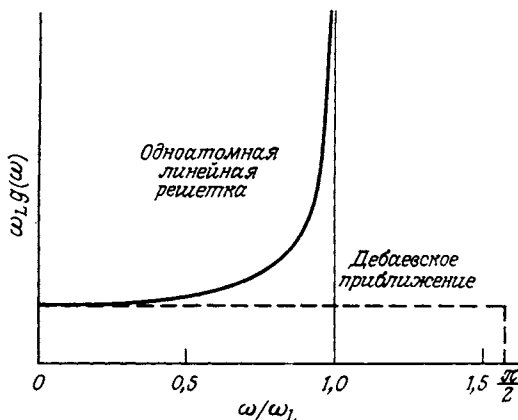
$$P_n(x) = \sum_{\nu=0}^n p_{\nu} x^{\nu} \quad (1.4.43)$$

и выберем единственный коэффициент при  $\omega^2$  в правой части (1.4.29), то

$$\frac{1}{\Theta_D^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{k}{\hbar\omega_L} \right)^3 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^n u_{2\nu} p_{2\nu}^2 p_{2n}^2 (4n + 1). \quad (1.4.44)$$

Однако определять  $\Theta_D$  с помощью ряда (1.4.44) не очень удобно, так как нет оснований полагать, что он будет сходиться достаточно быстро.

Рассмотрим теперь температурную зависимость квадрата амплитуды колебаний. Устойчивость кристалла существенным образом зависит от этой величины. Так как с ростом температуры амплитуда



**Рис. 1.8.** Частотный спектр  $g(\omega)$  одноатомной цепочки атомов с взаимодействием между ближайшими соседями в сравнении с частотным спектром такой цепочки в дебаевском приближении.

увеличивается, может произойти фазовый переход в состояние с новой, более выгодной энергетической структурой. При достаточно высокой температуре амплитуда может достичь такой величины, что кристаллическая решетка не сможет более сопротивляться колебаниям атомов, т.е. кристалл начнет плавиться. С увеличением амплитуды влияние ангармонизма потенциала на движение атомов становится все сильнее и сильнее. Чтобы проиллюстрировать это, предположим, что решеточный потенциал  $\Phi$  является так называемым потенциалом центральных сил, который описывает парное межатомное взаимодействие через потенциальную функцию, зависящую только от расстояния между атомами:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l'l''} \varphi(|\mathbf{R}(lx) - \mathbf{R}(l'x')|). \quad (1.4.45)$$

Парный потенциал взаимодействия  $\varphi$  состоит из короткодействующего отталкивательного взаимодействия и дальнодействующего притяжения. В случае так называемого потенциала Леннарда-Джонса мы получаем

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (1.4.46)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные величины. Потенциал (1.4.46) изображен на рис. 1.9. Из этого графика возрастающая роль ангармонизма при  $\rho$

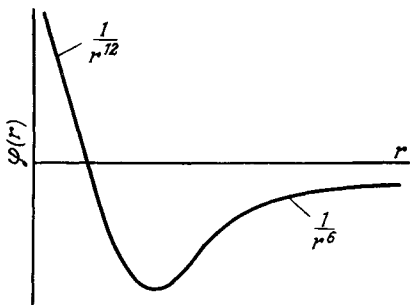


Рис. 1.9. Потенциал Леннард-Джонса, описывающий взаимодействие между двумя нейтральными атомами.

вышении температуры становится очевидной. Эта кривая полагает также, что в случае большой амплитуды нулевых колебаний эффекты ангармонизма могут быть важны вплоть до самых низких температур.

Мы ограничимся рассмотрением среднего квадрата амплитуды колебаний в гармоническом приближении. Удобно вычислять средний квадрат амплитуды, усредненный по всем атомам в элементарной ячейке. Из (1.3.60) получаем

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &\equiv \frac{1}{r} \sum_{\alpha\alpha} \langle u_{\alpha}^2(l\alpha) \rangle_0 = \\ &= \sum_{\alpha\alpha} \frac{\hbar}{2M_{\alpha}Nr} \left\langle \left[ \sum_{kj} \frac{e_{\alpha}(\alpha | kj)}{\sqrt{\omega_j(k)}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}(l)} (b_{kj} + b_{-kj}^{\dagger}) \right]^2 \right\rangle_0, \end{aligned} \quad (1.4.47)$$

где  $\langle \dots \rangle_0$  означает термодинамическое усреднение, определяемое равенством

$$\langle \dots \rangle_0 = Z^{-1} \text{Sp} \{ e^{-\beta H} \dots \}. \quad (1.4.48)$$

Здесь  $H$  — гамильтониан (1.3.66), а  $Z$  — статистическая сумма (1.4.1).

Если мы учтем, что в представлении, в котором  $b_{kj}^{\dagger} b_{kj}$  диагонально, оператор  $b_{kj}^{\dagger} b_{k'j'}$  ( $k \neq k'$ ) не имеет диагональных элементов, мы получим

$$\begin{aligned} \langle b_{kj}^{\dagger} b_{k'j'} \rangle_0 &= \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{jj'} \bar{n}_j(\mathbf{k}), \\ \langle b_{kj} b_{k'j'} \rangle_0 &= \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{jj'} (\bar{n}_j(\mathbf{k}) + 1), \\ \langle b_{kj} b_{k'j'} \rangle_0 &= \langle b_{kj}^{\dagger} b_{k'j'} \rangle_0 = 0, \end{aligned} \quad (1.4.49)$$

где  $\bar{n}_j(\mathbf{k})$  — среднее число фононов в моде  $(\mathbf{k}j)$  при температуре  $T$ , которое дается равенством

$$\bar{n}_j(\mathbf{k}) = [e^{\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})} - 1]^{-1}. \quad (1.4.50)$$

Выражение (1.4.50) представляет собой упоминавшееся выше распределение Бозе с равным нулю химическим потенциалом. Таким образом, учитывая (1.4.49) и (1.4.50), из (1.4.47) получаем

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &= \frac{\hbar f}{2M_T N} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega_j(\mathbf{k})} (2\bar{n}_j(\mathbf{k}) + 1) = \\ &= \frac{\hbar f}{2M_T N} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\omega_j(\mathbf{k})} \coth \left[ \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \right], \end{aligned} \quad (1.4.51)$$

где

$$f = \frac{1}{r} \sum_{\kappa\alpha} \frac{M_T}{M_\kappa} e_\alpha^*(\kappa | \mathbf{k}j) e_\alpha(\kappa | \mathbf{k}j), \quad (1.4.52)$$

а  $M_T$  — полная масса атомов в элементарной ячейке. Учитывая условие ортогональности (1.3.44), видим, что  $f = 1$ , если  $r = 1$  или если  $M_\kappa$  не зависит от индекса  $\kappa$ .

При высоких температурах ( $T > \Theta_D$ ) предельное значение для  $\langle u^2 \rangle$  получается из (1.4.51), если пренебречь вкладом нулевых колебаний, и при помощи приближенного выражения

$$e^{\beta\hbar\omega_j(\mathbf{k})} \approx 1 + \beta\hbar\omega_j(\mathbf{k}). \quad (1.4.53)$$

мы получаем

$$\langle u^2 \rangle = \frac{f}{M_T N} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{kT}{\omega_j^2(\mathbf{k})} = \frac{3kTrf}{M_T} \mu_{-2}, \quad (1.4.54)$$

где  $\mu_{-2}$  — второй обратный момент (1.4.27). Если использовать для оценки  $\mu_{-2}$  дебаевский спектр (1.4.38), то выражение для среднего квадрата амплитуды (1.4.54) будет иметь вид

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9rf\hbar^2 T}{k\Theta_D^2 M_T}. \quad (1.4.55)$$

Согласно [243] плавление кристалла происходит в том случае, когда средний квадрат амплитуды колебаний достигает некоторой критической величины, или, другими словами, когда выполняется соотношение

$$\frac{\langle u^2 \rangle_{\text{melt}}}{v_a^{2/3}} = C_{\text{Lind}} \quad (1.4.56)$$

где  $C_{\text{Lind}}$  — так называемая постоянная Линдемана, которую с помощью (1.4.55) можно выразить через температуру плавления  $T_{\text{melt}}$

$$C_{\text{Lind}} = \frac{9rf\hbar^2 T_{\text{melt}}}{k\Theta_D^2 M_T v_a^{2/3}} \quad (1.4.57)$$

Для данного класса твердых тел соотношение типа (1.4.57) довольно хорошо подтверждается экспериментально. Более сложен вопрос о плавлении кристаллов с  $T_{\text{melt}} < \Theta_D$ . В этом случае приближение (1.4.53) не справедливо и очень важен учет ангармонических эффектов. Следует отметить, что сам процесс плавления кристаллов до настоящего времени до конца еще не исследован (например, его зависимость от размеров образца, от плотности дислокаций.) Это все еще остается важной проблемой (см., например, [11, 99, 326]).

При низких температурах нулевые колебания вносят ведущий вклад в средний квадрат амплитуды, для которого мы можем с помощью (1.4.51) получить

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar f}{2M_T N} \sum_{kj} \frac{1}{\omega_j(k)} = \frac{3\hbar f r}{2M_T} \mu_{-1}, \quad (1.4.58)$$

где  $\mu_{-1}$  — первый обратный момент (1.4.27). В дебаевской модели  $\mu_{-1} = \frac{3}{2} \omega_D^{-1}$  и мы получаем (1.4.58)

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9}{4} \frac{\hbar f r}{\omega_D M_T} = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2 f r}{k\Theta_D M_T}. \quad (1.4.59)$$

Согласно (1.4.59) амплитуда нулевых колебаний существенно больше в телах с легкими атомами и слабыми межатомными силами.

Вообще говоря, оказывается, что гармоническое приближение (более строго говоря, квазигармоническое) является приемлемым приближением при температурах  $T < \Theta_D$ , если отношение между корнем из среднего квадрата амплитуды нулевых колебаний и расстоянием между ближайшими соседними атомами не превышает 0,15.

В гармоническом приближении равновесное расположение атомов определяется минимумом потенциальной энергии (см. разд. 1.1). Ввиду того что это расположение не зависит от температуры, эффект температурного расширения твердых тел нельзя описывать в рамках указанного приближения. Чтобы учесть в дальнейшем этот эффект, разложим решеточный потенциал относительно неизвестных положений равновесия  $\mathbf{x}(l\kappa)$  (см. 1.2.2), рассматривая эти положения как параметры, которые в дальнейшем должны быть определены из условия минимума свободной энергии, которое представляет собой усло-

вие равновесия кристалла в отсутствии напряжений. Если мы теперь вычислим свободную энергию Гельмгольца и выделим только вклад гармонических колебаний, то получим

$$F = \Phi_0(x(lx)) + kT \sum_{kj} \ln [2 \sinh (\hbar \omega_j(\mathbf{k})/2kT)], \quad (1.4.60)$$

где мы также включили потенциальную энергию статической решетки  $\Phi_0$ . Выражение (1.4.60) представляет собой гармонический вклад в свободную энергию (ср. (1.4.3)), за исключением того, что  $\Phi_0$  и частоты  $\omega_j(\mathbf{k})$  зависят теперь от параметров  $\mathbf{x}(lx)$ . Именно поэтому приближение, приводящее к выражению (1.4.60), называется квази-гармоническим.

Чтобы описать изменение положения атомов в зависимости от температуры, введем тензор конечных температурных деформаций  $u_{\alpha\alpha'}^T$ . Производная  $F$  (1.4.60) по  $u_{\alpha\alpha'}^T$  должна обращаться в нуль при отсутствии напряжений в равновесном состоянии:

$$\frac{\partial F}{\partial u_{\alpha\alpha'}^T} = 0 = \frac{\partial \Phi_0}{\partial u_{\alpha\alpha'}^T} + \sum_{kj} \hbar \frac{\partial \omega_j(\mathbf{k})}{\partial u_{\alpha\alpha'}^T} [\bar{n}_j(\mathbf{k}) + 1/2], \quad (1.4.61)$$

где  $\bar{n}_j(\mathbf{k})$  — среднее число фононов ( $kj$ )-го осциллятора (1.4.50). Вводя среднюю тепловую энергию осциллятора ( $kj$ ) (ср. (1.3.66), (1.4.50), (1.4.4))

$$\bar{\epsilon}_j(\mathbf{k}) = \hbar \omega_j(\mathbf{k}) (\bar{n}_j(\mathbf{k}) + 1/2), \quad (1.4.62)$$

можно переписать выражение (1.4.61) в виде

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial u_{\alpha\alpha'}^T} + \sum_{kj} \frac{1}{\omega_j(\mathbf{k})} \frac{\partial \omega_j(\mathbf{k})}{\partial u_{\alpha\alpha'}^T} \bar{\epsilon}_j(\mathbf{k}) = 0. \quad (1.4.63)$$

Аналогично случаю механических деформаций изменение  $\Phi_0$  как функции температурных деформаций, т.е. разность между  $\Phi_0$ , вычисленной в положениях минимума и в положениях после введения температурных деформаций, будет являться квадратичной формой. Следовательно, при нулевых выражениях

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial u_{\alpha\alpha'}^T} = N v_a \sum_{\beta\beta'} c_{\alpha\alpha', \beta\beta'} u_{\beta\beta'}^T, \quad (1.4.64)$$

где  $c_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$  — упругие постоянные в гармоническом приближении. Решая (1.4.64) относительно  $u_{\alpha\alpha'}^T$  при условии,

$$\sum_{\beta\beta'} c_{\alpha\alpha', \beta\beta'} c_{\beta\beta', \gamma\gamma'}^{-1} = \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\alpha'\gamma'}, \quad (1.4.65)$$

и используя (1.4.63), получаем

$$u_{\alpha\alpha'}^T = \frac{1}{Nv_a} \sum_{\beta\beta'} c_{\alpha\alpha',\beta\beta'}^{-1} \sum_{kj} \gamma_{\beta\beta'}^j(\mathbf{k}) \bar{\varepsilon}_j(\mathbf{k}), \quad (1.4.66)$$

где мы ввели

$$\gamma_{\alpha\alpha'}^j(\mathbf{k}) = -\frac{\partial \ln \omega_j(\mathbf{k})}{\partial u_{\alpha\alpha'}^T}, \quad (1.4.67)$$

так называемый обобщенный параметр Грюнайзена. Из (1.4.66) получаем коэффициент теплового расширения

$$\alpha_{\alpha\alpha'}^T = \frac{\partial u_{\alpha\alpha'}^T}{\partial T} = \frac{1}{Nv_a} \sum_{\beta\beta'} c_{\alpha\alpha',\beta\beta'}^{-1} \sum_{kj} \gamma_{\beta\beta'}^j(\mathbf{k}) \frac{\partial \bar{\varepsilon}_j(\mathbf{k})}{\partial T}. \quad (1.4.68)$$

Для кубических кристаллов справедливы равенства

$$\gamma_{\alpha\alpha'} = \gamma \delta_{\alpha\alpha'} \quad (1.4.69)$$

и

$$u_{\alpha\alpha'}^T = u^T \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (1.4.70)$$

которые приводят к следующему выражению для коэффициента линейного теплового расширения:

$$\alpha^T = \frac{\partial u^T}{\partial T} = \frac{\kappa}{3Nv_a} \sum_{kj} \gamma^j(\mathbf{k}) \frac{\partial \varepsilon_j(\mathbf{k})}{\partial T}, \quad (1.4.71)$$

где

$$\kappa = 3 \sum_{\beta} c_{\alpha\alpha,\beta\beta}^{-1} \quad (1.4.72)$$

– сжимаемость. При высоких температурах получаем из (1.4.71) с учетом (1.4.62), (1.4.50) и (1.4.53), что коэффициент линейного расширения постоянен. При низких температурах коэффициент линейного расширения стремится к нулю. Для промежуточных температур температурная зависимость  $\alpha^T$  является более сложной.

Пренебрегая в (1.4.67) зависимостью от  $(kj)$  для кубических кристаллов с постоянной решетки  $a$ , с помощью соотношения

$$\sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial}{\partial u_{\alpha\alpha}^T} = 3V \frac{d}{dV} = a \frac{d}{da} \quad (1.4.73)$$

получаем следующее выражение для параметра Грюнайзена:

$$\gamma = -\frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \ln \omega}{\partial u_{\alpha\alpha}^T} = -V \frac{d \ln \omega}{dV} = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V}, \quad (1.4.74)$$

где в последнем равенстве  $\omega$  заменена средним значением, в дебаевском приближении пропорциональным дебаевской температуре. Ра-

венства (1.4.74) совпадают с обычным определением параметра Грюнайзена. Знак минус в (1.4.74) отражает известный факт, что частоты уменьшаются с расширением решетки.

Если мы пренебрежем в (1.4.71) зависимостью  $\gamma^j(\mathbf{k})$  от  $(\mathbf{k}j)$ , с учетом (1.4.62), (1.4.50) и (1.4.5) получаем

$$\gamma = \frac{3\alpha^{\text{TV}}}{C_v x}. \quad (1.4.75)$$

Согласно этому равенству, параметр Грюнайзена можно выразить через макроскопические термодинамические величины, которые могут быть использованы при проверке корректности моделей для вычисления  $\gamma$ . Для более детального ознакомления с вопросами теплового расширения отсылаем читателей к работам [30, 250, гл. 5].

### 1.5. Колебания решетки ионных кристаллов

Если в ионном кристалле ионы сместить из положения равновесия, возникает дипольный момент, порождающий кулоновское поле, которое состоит из макроскопического поля и лоренцевского поля, связанного с так называемыми поправками на локальное поле (см., например [51]). Макроскопическое поле, со своей стороны, действует на движение ионов как внешняя сила и, более того, может поляризовать ионы и, таким образом, увеличивать их дипольный момент. Если мы пренебрежем поляризуемостью ионов, т.е. будем рассматривать как жесткие или точечные ионы, то колебательные свойства кристаллов можно будет изучать с помощью теории, описанной в предыдущих разделах. В этом случае уравнения движения ионов можно получить из потенциала, состоящего из дальнедействующей кулоновской части и короткодействующей части, соответствующей отталкиванию (см. [228, 257, гл. 6]).

Однако учет деформируемости и поляризуемости ионов требует иного подхода к вопросам динамики, так как эти свойства являются электронными по своей природе и не могут быть включены в теорию колебаний решетки, исходящей из разложения решеточного потенциала только по ионным смещениям. При феноменологическом выводе уравнений движения для колебаний ионных кристаллов помимо смещений ионов  $u_\alpha(lx)$  компоненты макроскопического электрического поля кристалла  $E_\alpha(lx)$  рассматриваются как независимые динамические переменные. Однако с помощью уравнений Максвелла последние можно выразить через предыдущие так, что окончательные уравне-



ния движения, которые и определяют собственные колебания, снова будут зависеть лишь от смещений.

Исходным пунктом для такой феноменологической теории колебаний решетки ионных кристаллов может быть следующее выражение для потенциальной энергии (см., например, [257, гл. 6]):

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\alpha'}} \Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\alpha'}(l'\kappa') - \\ & - \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\alpha'}} M_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') E_{\alpha}(l\kappa) u_{\alpha'}(l'\kappa') - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\alpha'}} P_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') E_{\alpha}(l\kappa) \cdot E_{\alpha'}(l'\kappa'). \end{aligned} \quad (1.5.1)$$

Здесь силовые постоянные  $\Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$  описывают короткодействующие силы, включая и силы, связанные с локальным полем. Влияние макроскопического электрического поля содержится во втором и третьем слагаемых в правой части (1.5.1).  $M_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$  — так называемый поперечный тензор эффективного заряда. Он дает значение  $\alpha$ -й компоненты дипольного момента на узле  $(l\kappa)$ , возникающего из-за появления единичного смещения иона на узле  $(l'\kappa')$  в направлении  $\alpha'$ .  $P_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$  — тензор электрической поляризуемости. Он дает значение  $\alpha$ -й компоненты дипольного момента на узле  $(l\kappa)$ , возникающей из-за появления единичного электрического поля, действующего на ион в узле  $(l'\kappa')$ , в направлении  $\alpha'$ . Силовые постоянные, тензоры заряда и поляризуемости являются нелокальными величинами, это отражает тот факт, что благодаря конечной пространственной протяженности распределения заряда вокруг каждого иона, а также перекрытию между этими распределениями силы (смещения или макроскопические поля), действующие на данный ион, могут затрагивать и другие ионы.

Можно показать, что, как и силовые постоянные неионных кристаллов (ср. разд. 1.2), коэффициенты  $\Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$ ,  $M_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$  и  $P_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$  в ионных кристаллах обладают некоторыми общими свойствами. Согласно (1.5.1), коэффициенты  $\Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$  и  $P_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa')$  симметричны относительно индексов  $l\kappa\alpha$ ,  $l'\kappa'\alpha'$ . Из инвариантности силы, действующей на ион, и дипольного момента относительно смещения тела как целого, получаем

$$\sum_{l'\kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') = 0, \quad (1.5.2)$$

$$\sum_{l'k'} M_{\alpha\alpha'}(lk, l'k') = 0. \quad (1.5.3)$$

Далее, из инвариантности силы и дипольного момента относительно бесконечно малых вращений кристалла как целого следует, что

$$\sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\alpha'}(lk, l'k') x_{\alpha''}(l'k') \quad (1.5.4)$$

и

$$\sum_{l'k'} M_{\alpha\alpha'}(lk, l'k') x_{\alpha''}(l'k') \quad (1.5.5)$$

симметричны по индексам  $\alpha$  и  $\alpha''$ . Окончательно из инвариантности потенциала (1.5.1) относительно операций симметрии пространственной группы кристалла (1.2.19) получаем

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(LK, L'K') = \sum_{\alpha_1\alpha_2} S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2} \Phi_{\alpha_1\alpha_2}(lk, l'k'), \quad (1.5.6)$$

$$M_{\alpha\alpha'}(LK, L'K') = \sum_{\alpha_1\alpha_2} S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2} M_{\alpha_1\alpha_2}(lk, l'k'), \quad (1.5.7)$$

$$P_{\alpha\alpha'}(LK, L'K') = \sum_{\alpha_1\alpha_2} S_{\alpha\alpha_1} S_{\alpha'\alpha_2} P_{\alpha\alpha'}(lk, l'k'), \quad (1.5.8)$$

где использованы те же обозначения и понятия, что и в разд. 1.2. Из (1.5.6) – (1.5.8) следует, в частности, что  $\Phi_{\alpha\alpha'}(lk, l'k')$ ,  $M_{\alpha\alpha'}(lk, l'k')$  и  $P_{\alpha\alpha'}(lk, l'k')$  зависят только от разности  $l$  и  $l'$  (см. (1.2.25)).

С помощью потенциала (1.5.1) получаем уравнение движения

$$M_x \ddot{u}_\alpha(lk) = -\partial\Phi/\partial u_\alpha(lk) = \\ = -\sum_{l'k'\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(lk, l'k') u_{\alpha'}(l'k') + \sum_{l'k'\alpha'} M_{\alpha'\alpha}(l'k', lk) E_{\alpha'}(l'k'), \quad (1.5.9)$$

а также выражение для дипольного момента, индуцированного на узле ( $lk$ ),

$$p_\alpha(lk) = -\partial\Phi/\partial E_\alpha(lk) = \\ = \sum_{l'k'\alpha'} M_{\alpha\alpha'}(lk, l'k') u_{\alpha'}(l'k') + \sum_{l'k'\alpha'} P_{\alpha\alpha'}(lk, l'k') E_{\alpha'}(l'k'). \quad (1.5.10)$$

Из-за периодичности кристалла мы можем написать (см. (1.3.31))

$$u_\alpha(lk) = \frac{v_\alpha(k)}{\sqrt{M_x}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(lk) - i\omega t}, \quad (1.5.11)$$

$$p_\alpha(lk) = p_\alpha(k) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(lk) - i\omega t}, \quad (1.5.12)$$

$$E_\alpha(lk) = E_\alpha(k) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(lk) - i\omega t}, \quad (1.5.13)$$

где  $\mathbf{x}(lk)$  означает вектор расположения  $k$ -го атома в  $l$ -й ячейке (см. (1.2.17)).  $E_\alpha$  в (1.5.13) не зависит от  $k$ , так как  $E$  является мак-

роскопическим полем, т.е. почти постоянно на масштабах элементарной ячейки. Подставляя (1.5.11) – (1.5.13) в (1.5.9) и (1.5.10), получаем

$$\omega^2 v_a(\kappa) = \sum_{\kappa'\alpha'} C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) v_{\alpha'}(\kappa') - \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa}}} \sum_{\kappa'\alpha'} M_{\alpha'\alpha}^*(\kappa'\kappa | \mathbf{k}) E_{\alpha'}, \quad (1.5.14)$$

$$p_{\alpha}(\kappa) = \sum_{\kappa'\alpha'} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa'}}} M_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) v_{\alpha'}(\kappa') + \sum_{\kappa'\alpha'} P_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) E_{\alpha'}, \quad (1.5.15)$$

$$C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l\kappa) - \mathbf{x}(l'\kappa'))}, \quad (1.5.16)$$

$$M_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = \sum_{l'} M_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l\kappa) - \mathbf{x}(l'\kappa'))}, \quad (1.5.17)$$

$$P_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = \sum_{l'} P_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l\kappa) - \mathbf{x}(l'\kappa'))}. \quad (1.5.18)$$

Давайте теперь получим выражение для макроскопической поляризации. Нам необходима эта величина для того, чтобы выразить  $E$  в (1.5.14) через  $v$  посредством уравнений Максвелла и (1.5.15) так, чтобы мы получили уравнения движения, содержащие лишь смещение. Чтобы получить макроскопическую поляризацию, будем исходить из плотности микроскопической поляризации кристалла

$$\mathbf{P}^{\text{micr}}(\mathbf{r}) = \sum_{l\kappa} \mathbf{p}(l\kappa) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l\kappa)). \quad (1.5.19)$$

Используя (1.5.12) и фурье-разложение

$$\sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l\kappa)) = \sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad (1.5.20)$$

где

$$C(\mathbf{K}) = \frac{1}{v_a} \int_{v_a} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} \sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l\kappa)) = \frac{1}{v_a} \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{x}(\kappa)) \quad (1.5.21)$$

здесь  $\mathbf{K}$  – вектор обратной решетки, а  $\int_{v_a} d\mathbf{r}$  означает интеграл по объему элементарной ячейки), выражение (1.5.19) можно переписать в виде

$$\mathbf{P}^{\text{micr}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{P}(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{r}}, \quad (1.5.22)$$

и

$$\mathbf{P}(\mathbf{K}) = \frac{1}{v_a} \sum_{\kappa} \mathbf{p}(\kappa) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}(\kappa)}. \quad (1.5.23)$$

Как обычно в электродинамике сплошных сред, мы получаем макроскопическую величину, усредняя соответствующую микроскопическую величину по объему элементарной ячейки, что в сущности эквивалентно

тно пренебрежению всеми членами, кроме  $\mathbf{K} = 0$ , в разложении типа (1.5.20). Таким образом, для макроскопической поляризации имеем

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{P} \quad , \quad (1.5.24)$$

где

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v_a} \sum_{\nu} \mathbf{p}(\nu). \quad (1.5.25)$$

Если (1.5.15) подставить в (1.5.25), получим выражение для амплитуды макроскопической поляризации

$$P_{\alpha} = \frac{1}{v_a} \sum_{\kappa' \alpha'} Z_{\alpha\alpha'}(\kappa' | \mathbf{k}) v_{\alpha'}(\kappa') / \sqrt{M_{\kappa'}} + \sum_{\alpha'} \chi_{\alpha\alpha'}^0(\mathbf{k}) E_{\alpha'}, \quad (1.5.26)$$

где

$$Z_{\alpha\alpha'}(\kappa | \mathbf{k}) = \sum_{\kappa'} M_{\alpha\alpha'}(\kappa' \kappa | \mathbf{k}) \quad (1.5.27)$$

определяет зависящий от  $\mathbf{k}$  тензор эффективного заряда иона типа  $\kappa$ , а

$$\chi_{\alpha\alpha'}^0(\mathbf{k}) = \frac{1}{v_a} \sum_{\kappa \kappa'} P_{\alpha\alpha'}(\kappa \kappa' | \mathbf{k}) \quad (1.5.28)$$

— зависящую от  $\mathbf{k}$  восприимчивость на оптических частотах (статическую электронную восприимчивость).

Чтобы получить соотношение между макроскопической поляризацией  $\mathbf{P}$  и макроскопическим электрическим полем  $\mathbf{E}$ , воспользуемся уравнениями Максвелла, которые в отсутствие внешних зарядов, внешних токов и намагничивания имеют вид

$$\nabla \mathbf{D} = 0, \quad \nabla \mathbf{B} = 0 \quad , \quad (1.5.29), (1.5.30)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}, \quad \nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}}, \quad (1.5.31), (1.5.32)$$

где  $c$  — скорость света, а  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{D}$  — магнитная и электрическая индукции соответственно. Взяв ротор от (1.5.31) и объединив полученное выражение с производной (1.5.32) по времени, получим

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (1.5.33)$$

Используя в (1.5.33) уравнение

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad , \quad (1.5.34)$$

приходим к соотношению между  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (1.5.35)$$

Далее записываем

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}, \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} \quad (1.5.36), (1.5.37)$$

и из (1.5.35) получаем

$$\left[ \mathbf{1} - \frac{k^2 c^2}{\omega^2} \mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}}) \right] \mathbf{E} = -4\pi \mathbf{P} \quad (1.5.38)$$

или

$$\mathbf{E} = -4\pi \mathbf{K}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{P} \quad (1.5.39)$$

где тензор  $\mathbf{K}$  равен

$$\mathbf{K}(\mathbf{k}, \omega) = \left[ \mathbf{1} - \frac{k^2 c^2}{\omega^2} \mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}}) \right]^{-1} = \mathbf{1}_l(\hat{\mathbf{k}}) + \mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}}) \frac{1}{1 - \frac{c^2 k^2}{\omega^2}}. \quad (1.5.40)$$

Здесь  $k = |\mathbf{k}|$ ,  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ ,  $\mathbf{1}$  — единичный тензор, а  $\mathbf{1}_l(\hat{\mathbf{k}})$  и  $\mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}})$  — продольный и поперечный единичные тензоры соответственно; они определяются равенствами

$$\mathbf{1}_{l,\alpha\alpha}(\hat{\mathbf{k}}) = \hat{k}_\alpha \hat{k}_\alpha \quad (1.5.41)$$

и

$$\mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}}) = \mathbf{1} - \mathbf{1}_l(\hat{\mathbf{k}}). \quad (1.5.42)$$

С помощью тензоров  $\mathbf{1}_l(\hat{\mathbf{k}})$  и  $\mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}})$  можно единственным образом разложить любой вектор  $\mathbf{a}$  на продольную и поперечную компоненты по отношению к вектору  $\mathbf{k}$ :

$$\mathbf{1}_l(\hat{\mathbf{k}}) \mathbf{a} = \hat{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{k}}\mathbf{a}), \quad (1.5.43)$$

$$\mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}}) \mathbf{a} = -\hat{\mathbf{k}} \times (\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{a}). \quad (1.5.44)$$

Заметим, что  $\mathbf{1}_i(\hat{\mathbf{k}})\mathbf{1}_j(\hat{\mathbf{k}}) = \delta_{ij} \mathbf{1}_i(\hat{\mathbf{k}})$  ( $i, j = 1, t$ ).

Теперь, используя (1.5.38), из (1.5.26) получаем следующее соотношение между макроскопическим электрическим полем и смещением ионов:

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi}{v_a} \sum_{\mathbf{x}'} \mathbf{T}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{Z}(\mathbf{x}' | \mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{x}') / \sqrt{M_{\mathbf{x}'}} \quad (1.5.45)$$

где  $\mathbf{T}^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$  — тензор, обратный

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon^0(\mathbf{k}) - \frac{k^2 c^2}{\omega^2} \mathbf{1}_t(\mathbf{k}), \quad (1.5.46)$$

в который входит зависящий от  $\mathbf{k}$  диэлектрический тензор

$$\varepsilon^0(\mathbf{k}) = \mathbf{1} + 4\pi\chi^0(\mathbf{k}). \quad (1.5.47)$$

Подставляя (1.5.45) в (1.5.14) с учетом (1.5.27) и обозначая  $3r$  решений системы уравнений с помощью  $j = 1, 2, \dots, 3r$ , получаем

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\kappa | \mathbf{k}j) = \sum_{\kappa'} \mathbf{D}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) \mathbf{v}(\kappa' | \mathbf{k}j), \quad (1.5.48)$$

где динамическая матрица  $\mathbf{D}(\kappa\kappa' | \mathbf{k})$  определяется равенством

$$\mathbf{D}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = \mathbf{C}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) + \frac{4\pi}{v_a} \frac{1}{(M_{\kappa}M_{\kappa'})^{1/2}} \mathbf{Z}^+(\kappa | \mathbf{k}) \mathbf{T}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{Z}(\kappa' | \mathbf{k}) \quad (1.5.49)$$

(здесь  $\omega = \omega_j(\mathbf{k})$ ).

Первое слагаемое в правой части (1.5.49) описывает вклад короткодействующих сил, а второе — вклад макроскопического электрического поля в кристалле.

В предельном случае  $k c / \omega \gg 1$ , т.е. в электростатическом приближении, из (1.5.40) и (1.5.46) следует

$$\mathbf{K}(\mathbf{k}, \omega) \simeq \mathbf{1}_1(\hat{\mathbf{k}}), \quad (1.5.50)$$

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}, \omega) \simeq \mathbf{1}_1(\hat{\mathbf{k}}) \epsilon^0(\mathbf{k}) - \frac{k^2 c^2}{\omega^2} \mathbf{1}_1(\hat{\mathbf{k}}) \quad (1.5.51)$$

где зависящая от  $\mathbf{k}$  диэлектрическая проницаемость на оптических частотах

$$\epsilon^0(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha\alpha'} \hat{k}_{\alpha} \epsilon_{\alpha\alpha'}^0(\mathbf{k}) \hat{k}_{\alpha'}. \quad (1.5.52)$$

Легко проверить, что тензор, обратный (1.5.51), имеет вид

$$\mathbf{T}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = (\epsilon^0(\mathbf{k}))^{-1} \mathbf{1}_1(\hat{\mathbf{k}}) + O\left(\frac{\omega^2}{k^2 c^2}\right). \quad (1.5.53)$$

В пределе  $k c / \omega \gg 1$  макроскопическое электрическое поле чисто продольное, что легко увидеть, подставив (1.5.50) в (1.5.39); динамическая матрица (1.5.49) с учетом (1.5.53) приобретает вид

$$\mathbf{D}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = \mathbf{C}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) + \frac{4\pi}{v_a \epsilon^0(\mathbf{k})} \frac{1}{(M_{\kappa}M_{\kappa'})^{1/2}} \mathbf{Z}^+(\kappa | \mathbf{k}) \mathbf{1}_1(\hat{\mathbf{k}}) \mathbf{Z}(\kappa' | \mathbf{k}). \quad (1.5.54)$$

Для простоты обсуждения уравнения движения (1.5.48) с матрицей (1.5.49) или (1.5.54) рассмотрим в дальнейшем длинноволновые колебания в кубическом кристалле, содержащем два различных атома в элементарной ячейке, т.е. кристаллы со структурой поваренной соли, цинковой обманки или хлорида цезия.

Ограничение  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  означает, что в выражении (1.5.1) величина  $\mathbf{E}$  постоянна (см. (1.5.13)), а  $\mathbf{u}(l\kappa)$  не зависит от  $l$  (см. (1.5.11)). Таким

образом, в (1.5.1) можно легко провести суммирование по индексам ячейки и отчасти — по индексам сорта ионов. Из равенств (1.5.2) и (1.5.3), которые содержат оставшуюся зависимость от сортов ионов, следует, что недиагональные силовые постоянные равны друг другу по величине и по знаку, а диагональные равны друг другу по величине, но противоположны по знаку и что ионы в элементарной ячейке противоположны по знаку. Более того, из свойств симметрии (1.5.6) — (1.5.8) видно, что для кубического кристалла силовые постоянные, тензор эффективного заряда и поляризуемость диагональны по индексам  $\alpha$  и  $\alpha'$  и не зависят от  $\alpha$ . Следовательно, в длинноволновом пределе мы имеем

$$C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | 0) = \delta_{\alpha\alpha'} \mu (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \operatorname{sgn} \kappa \operatorname{sgn} \kappa' \omega_T^2, \quad (1.5.55)$$

$$Z_{\alpha\alpha'}(\kappa | 0) = \delta_{\alpha\alpha'} \operatorname{sgn} \kappa e_T^*, \quad (1.5.56)$$

$$\varepsilon_{\alpha\alpha'}(0) = \delta_{\alpha\alpha'} \varepsilon_0, \quad (1.5.57)$$

где с помощью  $\kappa = (+, -)$  мы пронумеровали два иона в элементарной ячейке;  $\operatorname{sgn} \kappa = +1, -1$ , если  $\kappa = +, -$  соответственно;  $\mu$  — приведенная масса ионов в элементарной ячейке,  $\omega_T$  характеристическая частота,  $e_T^*$  — характеристический эффективный заряд,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость на оптических частотах.

Рассмотрим вначале длинноволновые колебания в электростатическом приближении. Из (1.5.48), (1.5.54) и (1.5.55) — (1.5.57) получаем следующее уравнение движения:

$$\begin{aligned} \omega_j^2(0) v_{\alpha}(\kappa | 0j) = \sum_{\kappa'\alpha'} \left\{ \delta_{\alpha\alpha'} \mu (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \operatorname{sgn} \kappa \operatorname{sgn} \kappa' \omega_T^2 \right. \\ \left. + \frac{4\pi(e_T^*)^2}{v_{\alpha}\varepsilon_0} (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \operatorname{sgn} \kappa \operatorname{sgn} \kappa' \hat{k}_{\alpha} \hat{k}_{\alpha'} \right\} v_{\alpha}(\kappa' | 0j). \end{aligned} \quad (1.5.58)$$

Существуют два типа решений этого уравнения. Решения первого типа имеют вид

$$\omega_j^2(0) = 0, \quad v_{\alpha}(\kappa | 0j) = (M_{\kappa}/M_T)^{1/2} u_{\alpha}(j), \quad j = 1, 2, 3, \quad (1.5.59)$$

где  $M_T = M_+ + M_-$  — полная масса атомов в элементарной ячейке, а  $u(j)$  ( $j = 1, 2, 3$ ) — три взаимно перпендикулярных единичных вектора. Обозначая с помощью  $u(l\kappa | \mathbf{k}j)$  смещение иона ( $l\kappa$ ) в нормальном колебании ( $\mathbf{k}j$ ), из (1.5.59) и (1.5.11) видим, что

$$u(l+ | 0j) = u(l- | 0j), \quad j = 1, 2, 3, \quad (1.5.60)$$

т.е. что нормальные колебания (1.5.59) акустические.

Решения (1.5.58) второго типа даются выражением

$$v_{\alpha}(x | 0j) = (\mu/M_{\alpha})^{1/2} \operatorname{sgn} x w_{\alpha}(j), \quad j = 4, 5, 6, \quad (1.5.61)$$

где  $w(j)$  ( $j = 4, 5, 6$ ) — также три любых взаимно перпендикулярных единичных вектора. Отметим, что для этих мод мы имеем

$$M_{+}u(l + | 0j) + M_{-}u(l - | 0j) = 0, \quad (1.5.62)$$

т.е. два иона в элементарной ячейке колеблются в противофазе, а центр масс ионов остается фиксированным. Ясно, что такое движение ионов приводит к флуктуациям дипольного момента, посредством чего кристалл может взаимодействовать с электромагнитным излучением. Как отмечалось выше, именно из-за этого свойства колебания типа (1.5.61) получили название оптических. Подставляя (1.5.61) в (1.5.58), получаем

$$(\omega_j^2(0) - \omega_T^2) w_{\alpha}(j) = \frac{4\pi(e_T^*)^2}{\mu v_{\alpha} \epsilon_0} \sum_{\alpha'} \hat{k}_{\alpha} \hat{k}_{\alpha'} w_{\alpha'}(j). \quad (1.5.63)$$

Оказывается, это уравнение имеет два решения. Если  $w_{\alpha}(j)$  выбрать параллельным  $\hat{k}$ , то

$$\omega_4^2(0) = \omega_T^2 + \frac{4\pi(e_T^*)^2}{\mu v_{\alpha} \epsilon_0} \equiv \omega_L^2, \quad (1.5.64)$$

а если перпендикулярным, то

$$\omega_j^2(0) = \omega_T^2, \quad j = 5, 6. \quad (1.5.65)$$

Колебание (1.5.64) является продольным, а колебание (1.5.65) — поперечным. Первое называется продольной оптической (ЛО) модой колебаний, а последнее — поперечной оптической (ПО). Из (1.5.64) и (1.5.65) мы видим, что продольное макроскопическое электрическое поле, которое и порождается ЛО-модой (см. (1.5.45) и (1.5.53)), само влияет на это колебание. Оно увеличивает силовую постоянную, определяющую моду, и, следовательно, частоту этого колебания по сравнению с ПО-колебанием, которое в электростатическом приближении не создает макроскопического электрического поля.

В предельном случае  $kc/\omega \gg 1$ , который мы и рассматривали до сих пор, время прохождения светом расстояния между узлами решетки много меньше периода колебания оптической моды с частотой  $\omega$ . В этом случае запаздыванием кулоновского взаимодействия можно пренебречь, т.е. предполагается, что кулоновское взаимодействие действует на ионы мгновенно (электростатическое приближение). Однако в случае, когда  $kc/\omega \ll 1$ , запаздыванием кулоновского взаимо-



действия пренебрегать нельзя. Ниже мы исследуем этот последний случай.

В случае  $kc/\omega \ll 1$  можно предположить, что зависимость динамической матрицы (1.5.49) от  $\mathbf{k}$  входит лишь через тензор  $T^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$ :

$$D(\alpha\alpha' | \mathbf{k}) = C(\alpha\alpha' | \mathbf{0}) + \frac{4\pi}{v_a} \frac{1}{(M_\alpha M_{\alpha'})^{1/2}} \mathbf{Z}^+(\alpha | \mathbf{0}) T^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{Z}(\alpha' | \mathbf{0}). \quad (1.5.66)$$

Если  $\epsilon^0(\mathbf{k})$  в  $T(\mathbf{k}, \omega)$  (см. (1.5.46)) заменяется на  $\mathbf{1}\epsilon_0$ , (поскольку  $kc/\omega \ll 1$ ), то  $T^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$  имеет вид

$$T^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = \left[ \epsilon_0 \mathbf{1} - \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \mathbf{I}_1(\hat{\mathbf{k}}) \right] / \epsilon_0 \left( \epsilon_0 - \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \right). \quad (1.5.67)$$

Таким образом, в предельном случае  $kc/\omega \ll 1$  колебания решетки в модели двух ионов в элементарной ячейке описываются уравнением движения (1.5.48) с динамической матрицей (1.5.66), в которую входят величины (1.5.55) – (1.5.67). Чтобы решить окончательное уравнение, представим величину  $v_\alpha(\alpha | \mathbf{k})$  в виде

$$v_\alpha(\alpha | \mathbf{k}) = \sum_{j=1}^6 v_\alpha^{(0)}(\alpha | \mathbf{0}j) Q_j(\mathbf{k}), \quad (1.5.68)$$

где  $v_\alpha^{(0)}(\alpha | \mathbf{0}j)$  ( $j = 1, 2, \dots, 6$ ) – решения задачи на собственные значения динамической матрицы, содержащей только короткодействующее взаимодействие

$$(\omega_j^{(0)}(\mathbf{0}))^2 v_\alpha^{(0)}(\alpha | \mathbf{0}j) = \sum_{\alpha'} C_{\alpha\alpha'}(\alpha\alpha' | \mathbf{0}) v_{\alpha'}^{(0)}(\alpha' | \mathbf{0}j), \quad (1.5.69)$$

где  $C(\alpha\alpha' | \mathbf{0})$  дается (1.5.55), а  $Q_j(\mathbf{k})$  – неизвестные коэффициенты.

Очевидно, что собственные решения (1.5.69) даются выражениями (1.5.59), (1.5.61), (1.5.64) и (1.5.65), если формально подставить  $e_T^* = \mathbf{0}$ . Написав равенство (1.5.68), мы учитывали тот факт, что  $v_\alpha^{(0)}(\alpha | \mathbf{0}j)$  представляют собой полную систему собственных векторов. Если мы теперь подставим (1.5.68) в уравнение движения и воспользуемся ортонормированностью  $v_\alpha^{(0)}(\alpha | \mathbf{0}j)$ , то получим следующее уравнение:

$$\omega^2 Q_j(\mathbf{k}) = (\omega_j^{(0)}(\mathbf{0}))^2 Q_j(\mathbf{k}) + \frac{4\pi}{v_a} \sum_{j'} \sum_{\alpha'} \sum_{\alpha} (M_\alpha M_{\alpha'})^{-1/2} (e_T^*)^2 \times \\ \times \operatorname{sgn} \alpha \operatorname{sgn} \alpha' v_\alpha^{(0)}(\alpha | \mathbf{0}j) T_{\alpha\alpha'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) v_{\alpha'}^{(0)}(\alpha' | \mathbf{0}j') Q_j(\mathbf{k}). \quad (1.5.70)$$

С учетом (1.5.67), (1.5.59) и (1.5.61) второй член в правой части (1.5.70) примет вид

$$\frac{4\pi}{v_a} \frac{(e_T)^{*2}}{\mu} \begin{cases} \frac{1}{\epsilon_0} & \text{при } j = 4 \text{ (ЛО)}, \\ \frac{1}{\epsilon_0 - \frac{k^2 c^2}{\omega^2}} & \text{при } j = 5 \text{ (ТО)}, \end{cases} \quad (1.5.71)$$

так что для ЛО-моды получаем

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{4\pi(e_T^*)^2}{\mu v_a \epsilon_0}, \quad (1.5.72)$$

а для ТО-моды

$$\omega_T^2(\mathbf{k}) = \omega_T^2 + 4\pi(e_T^*)^2/\mu v_a \left( \epsilon_0 - \frac{k^2 c^2}{\omega_T^2(\mathbf{k})} \right). \quad (1.5.73)$$

Последнее уравнение перепишем в виде

$$\begin{aligned} (\omega_T^{\pm}(\mathbf{k}))^2 &= \frac{1}{2} \{ \omega_L^2 + (k^2 c^2 / \epsilon_0) \pm \\ &\pm [(\omega_L^2 + k^2 c^2 / \epsilon_0)^2 - 4\omega_T^2 k^2 c^2 / \epsilon_0]^{1/2} \}. \end{aligned} \quad (1.5.74)$$

Согласно (1.5.73), в случае  $k^2 c^2 / \epsilon_0 \omega_T^2(\mathbf{k}) \gg 1$

$$\omega_T^2(\mathbf{k}) \rightarrow \omega_T^2. \quad (1.5.75)$$

Обсудим результаты, получающиеся при учете запаздывания кулоновского взаимодействия. Благодаря запаздыванию в кристалле появляется как продольное, так и поперечное макроскопические электрические поля. Это легко видеть из (1.5.45) и (1.5.67). Продольное поле действует на ЛО-моду таким же образом, как и в электростатическом приближении, что вытекает из сравнения (1.5.64) и (1.5.72). Так же как продольное поле вызывается ЛО-колебанием и само влияет на него, поперечное поле влияет на ТО-колебание, которое само является его источником. Посредством этого частоты ЛО- и ТО-колебаний отличаются от соответствующих величин, которые были бы в отсутствие продольного и поперечного макроскопических полей. В то же время дисперсионное соотношение для поперечного электромагнитного поля, распространяющегося в кристалле, изменяется из-за взаимодействия с ТО-колебанием кристалла. Это сильное взаимодействие между электромагнитными волнами и механическими колебаниями приводит к смешанному нормальному колебанию, называемому поляритоном, которое представляет собой совокупность электромагнитных и механических колебаний. Вклад этих двух компонент зависит от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Это можно видеть из рис. 1.10, где представ-

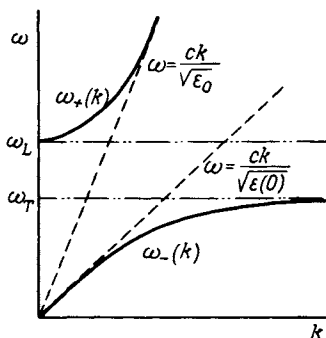


Рис. 1.10. Кривые дисперсии поляритонов для кубического ионного кристалла с двумя атомами в элементарной ячейке (см. текст).

лены функции  $\omega_{\pm}^{\pm}(k)$  (1.5.74). Нижняя ветвь  $\omega_{-}^{\pm}(k)$  соответствует чисто электромагнитной волне, распространяющейся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(0) = \epsilon_0 \omega_L^2 / \omega_T^2$ , в пределе  $k \rightarrow 0$  и чисто механическому поперечному оптическому колебанию в отсутствие запаздывания при  $k \rightarrow \infty$ . Верхняя ветвь  $\omega_{+}^{\pm}(k)$  соответствует чисто механическому колебанию с частотой  $\omega_L$  при  $k \rightarrow 0$  и чисто электромагнитной волне, распространяющейся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$ , при  $k \rightarrow \infty$ . Однако при  $k \approx \sqrt{\epsilon_0} \omega / c$  ветви  $\omega_{\pm}^{\pm}(k)$  имеют более сложную природу. Мы видим, что запаздывание играет важную роль лишь для малых волновых векторов, т.е. для  $k < \omega_T / c$ .

Завершая данный раздел, выведем выражение для вклада колебаний решетки в тензор диэлектрической проницаемости. Чтобы получить эту величину, рассмотрим первый член в правой части уравнения (1.5.26), который представляет собой макроскопическую поляризацию кристалла в пренебрежении поляризуемостью ионов. В рассматриваемой модели двух атомов в элементарной ячейке смещение ионов, входящее в этот член, определяется уравнением

$$\omega^2 v_{\alpha}(x) = \sum_{x' \alpha'} \{ \delta_{\alpha \alpha'} \mu (M_x M_{x'})^{-1/2} \operatorname{sgn} x \operatorname{sgn} x' \omega_T^2 \} v_{\alpha'}(x') - \frac{1}{\sqrt{M_x}} \operatorname{sgn} x c_T^* E_{\alpha}, \quad (1.5.76)$$

которое получается из (1.5.14), (1.5.27), (1.5.55) и (1.5.56). Как легко проверить, решение (1.5.76) можно представить в виде

$$v_{\alpha}(\kappa) = \sum_{\kappa'} \sum_{j=1}^6 \frac{v_{\alpha}^{(0)}(\kappa | \mathbf{0}j) v_{\alpha'}^{(0)}(\kappa' | \mathbf{0}j) \operatorname{sgn} \kappa' e_{\Gamma}^*}{(\omega_j^{(0)})^2 - \omega^2} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa'}}} E_{\alpha'}, \quad (1.5.77)$$

где  $v_{\alpha}^{(0)}(\kappa | \mathbf{0}j)$  и  $\omega_j^{(0)}$  – соответственно собственный вектор и собственная частота уравнения движения (1.5.69), которое включает лишь короткодействующую часть динамической матрицы. Подставляя (1.5.77) в (1.5.26), получаем решеточную часть поляризации

$$P_{\alpha} = \sum_{\alpha'} \chi_{\alpha\alpha'}(\omega) E_{\alpha'}, \quad (1.5.78)$$

где тензор восприимчивости имеет вид

$$\chi_{\alpha\alpha'}(\omega) = \frac{1}{v_{\alpha}} \sum_{j=1}^6 \sum_{\kappa\kappa'} \frac{e_{\Gamma}^* \operatorname{sgn} \kappa v_{\alpha}^{(0)}(\kappa | \mathbf{0}j) v_{\alpha'}^{(0)}(\kappa' | \mathbf{0}j) e_{\Gamma}^* \operatorname{sgn} \kappa'}{\sqrt{M_{\kappa}} (\omega_j^{(0)})^2 - \omega^2} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa'}}}. \quad (1.5.79)$$

Так как для акустических мод  $v_{\alpha}^{(0)}(\kappa | \mathbf{0}j)/\sqrt{M_{\kappa}}$  ( $j = 1, 2, 3$ ) не зависит от  $\kappa$ , эти колебания не дают вклада в восприимчивость (1.5.79). Если мы учтем, что для  $v_{\alpha}^{(0)}(\kappa | \mathbf{0}j)$  ( $j = 4, 5, 6$ ) справедливы выражения (1.5.61), а соответствующие собственные частоты  $\omega_j^{(0)}$  ( $j = 4, 5, 6$ ) равны  $\omega_{\Gamma}$ , мы можем переписать (1.5.79) в виде

$$\chi_{\alpha\alpha'}(\omega) = \delta_{\alpha\alpha'} \frac{(e_{\Gamma}^*)^2}{\mu v_{\alpha}} \frac{1}{\omega_{\Gamma}^2 - \omega^2}. \quad (1.5.80)$$

Тензор полной диэлектрической проницаемости представляет собой сумму решеточной восприимчивости (1.5.80) и статической электронной проницаемости (1.5.57). В результате

$$\epsilon_{\alpha\alpha'}(\omega) = \delta_{\alpha\alpha'} \epsilon(\omega), \quad (1.5.81)$$

где

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{4\pi(e_{\Gamma}^*)^2}{\mu v_{\alpha}} \frac{1}{\omega_{\Gamma}^2 - \omega^2}, \quad (1.5.82)$$

или, эквивалентно,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0(\omega_L^2 - \omega^2)/(\omega_{\Gamma}^2 - \omega^2) \quad (1.5.83)$$

(здесь мы использовали равенство (1.5.72)). Из (1.5.83) видим, что отношение  $\omega_L^2$  и  $\omega_{\Gamma}^2$  имеет вид

$$\omega_L^2/\omega_{\Gamma}^2 = \epsilon(0)/\epsilon_0, \quad (1.5.84)$$

где  $\epsilon(0)$  – статическая диэлектрическая проницаемость. Это соотношение известно под названием соотношения Лиддана – Сакса – Теллера (ЛСТ) [252]. Соотношение ЛСТ хорошо проверено экспериментально. Оно хорошо работает в спектроскопии для определения

неизвестных параметров, таких, как характеристическая частота,  $\varepsilon(0)$  или  $\varepsilon_0$ . Для кубических кристаллов с  $s$  ветвями ТО-колебаний, активных в инфракрасной области, которые могут взаимодействовать с электромагнитным излучением данной поляризации, соотношение ЛСТ имеет вид [227]

$$\prod_{j=1}^s \frac{\omega_{Lj}^2}{\omega_{Tj}^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_0}. \quad (1.5.85)$$

Отметим, что соотношение ЛСТ было распространено на ангармонические системы [28], системы с постоянными диполями [90] и на конечные волновые векторы [83]. В работе [28] указывается, что ЛСТ-соотношение можно получить из общих принципов статистической механики. В качестве обзора по динамике решетки ионных кристаллов, содержащих два атома, см., например, [353].

## 1.6. Микроскопическая теория динамики решетки

### 1.6.1. Микроскопическая теория и феноменологические подходы

В феноменологических подходах к динамике решетки силовые постоянные рассматривают как параметры, которые должны быть определены из экспериментальных данных. Чтобы получить адекватное приближение, нужно, чтобы в модели не содержалось слишком большого количества параметров, причем последние должны иметь определенный физический смысл. Для многих систем были развиты различные подходы.

В последние годы особое внимание было привлечено к динамике решетки диэлектриков. В этих материалах учет поляризации ионов и объяснение наблюдаемых эффективных зарядов представляют собой важные, насущные задачи. В предыдущем разделе мы рассмотрели феноменологические подходы к динамике диэлектриков (ионных кристаллов). Ниже мы коротко остановимся на альтернативных подходах — оболочечной модели, модели деформируемых диполей и модели шрифта на связи. Более подробно они освещены в работах [86, 95, 171, 352, 353].

В оболочечной модели ионы рассматривают как остов, с которым посредством изотропной пружины связана безмассовая оболочка, представляющая собой внешние валентные электроны. В этой модели существует лишь один тип поляризации: относительное смещение ос-

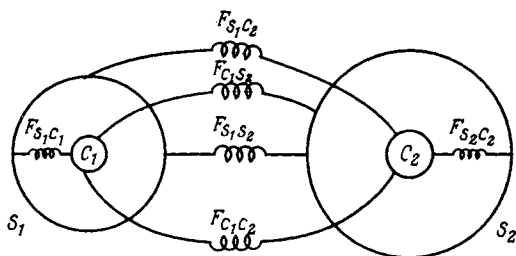


Рис. 1.11. Иллюстрация короткодействующих силовых постоянных в оболочечной модели.  $F_{S_2C_1}$  обозначает силовую постоянную между остовом 1 и оболочкой 2 и т. д.

това и оболочки независимо от того, вызывается ли оно электрическим полем или влиянием короткодействующих сил (рис. 1.11). Дополнительный учет радиально-симметричной деформируемости ионов, т.е. так называемой дышащей (breathing) деформируемости, позволяет существенно улучшить приближение экспериментальных фоновых дисперсионных кривых с помощью оболочечной модели.

В модели деформируемых диполей существуют два возможных типа поляризации, которые предполагаются независимыми: 1) поляризация, вызываемая электрическим полем, 2) поляризация, вызываемая перекрытием зарядов. Последняя возникает из-за нарушения сферической симметрии заряженного облака вокруг иона посредством перекрытия с электронными зарядами ионов ближайших соседей (рис. 1.12). Согласно этому, волны в решетке вызывают возмущение заряженного облака вокруг данного иона, что эквивалентно точечному диполю в точке невозмущенного положения иона.

Применимость оболочечной модели к ковалентным веществам вызывает возражение так как нефизично приписать электроны связи тому или другому атому, поскольку они между этими атомами распределены. По-видимому, модель заряда на связи дает наиболее адекватное описание этих веществ. В этой модели неполное экранирование ионов в ковалентных кристаллах посредством диагональной матрицы диэлектрической проницаемости компенсируется зарядами на связи; предполагают, что они расположены посередине между соседними ионами (рис. 1.13). Заряды на связи дают эффективные нецентральные силы между ионами и, таким образом, приводят к устойчивости решетки типа алмаза относительно скручивания. Из этого следует, что они соответствуют ковалентному характеру связи. Согласие меж

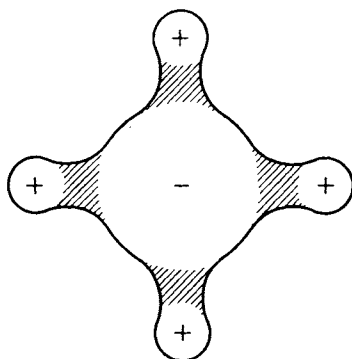


Рис. 1.12. Схематическое изображение искажения распределения заряда вокруг отрицательного иона благодаря перекрытию распределений зарядов иона с ближайшими положительными ионами.

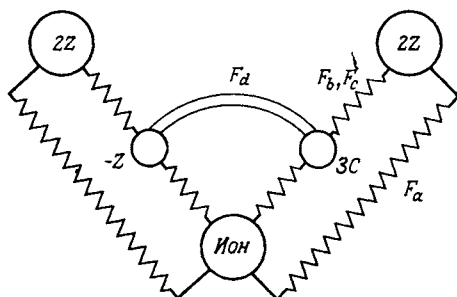


Рис. 1.13. Схематическое изображение модели заряда на связи.  $2Z$  — остаточный заряд иона, возникающий вследствие неполной экранировки посредством диагональной матрицы диэлектрической проницаемости.  $(-Z)$  — заряд на связи (ЗС). Присутствуют короткодействующие силы между ионами ( $F_a$ ) и кулоновские силы между ионами и ЗС ( $F_b$ ). Если не предполагать ЗС расположенными на середине расстояния между атомами, а разрешить им двигаться адиабатически (аналогично оболочкам в оболочечной модели), для стабилизации ЗС на их узлах необходимы короткодействующие силы ион — ЗС ( $F_c$ ).  $F_d$  описывает взаимодействие связь — связь. (Согласно [412].)

ду фоновыми спектрами, вычисленными и определенными экспериментально, можно улучшить, если ввести адиабатическое движение зарядов на связи.

На первый взгляд, между различными феноменологическими моделями, используемыми для изучения колебаний решетки различных

систем, соответствия не видно. Микроскопическая теория фононов дает инструмент для исследования таких возможных соответствий между различными моделями, потому что она представляет собой единый подход к колебаниям решетки как в проводящих, так и в непроводящих кристаллах.

В микроскопической теории фононов в общее выражение для силовых постоянных выводится из микроскопического исследования сил между ионами, которые состоят из 1) прямого ион-ионного взаимодействия и 2) взаимодействия через электроны. Выражение для силы, действующей на ион, выводится посредством изучения отклика электронов кристалла на поле, возникающее при колебании ионов. Принимая приближения Борна — Оппенгеймера и гармоническое приближение, можно получить силы и, следовательно, динамическую матрицу, выраженные через матрицу обратной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}')$  ( $\mathbf{k}$  — волновой вектор, приведенный к первой зоне Бриллюэна,  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$  — векторы обратной решетки) ([298], в качестве обзоров см. [43, 349]).

Изучение аналитических свойств  $\epsilon^{-1}$  как функции  $\mathbf{k}$  вблизи  $\mathbf{k} = 0$  оказывается важным для установления связи между микроскопическим и феноменологическим подходами. Так, динамическая матрица (1.5.54), полученная для диэлектриков (ионных кристаллов) из чисто феноменологических соображений, может быть выведена микроскопически. В частности, может быть получено микроскопическое выражение для тензора эффективного заряда. Что касается металлов, то аналитическое поведение  $\epsilon^{-1}$  указывает на отсутствие членов, содержащих эффективный заряд.

Из исследования длинноволновых акустических мод следует, что для диэлектриков все частоты акустических колебаний обращаются в нуль при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , если удовлетворяется условие нейтральности эффективных зарядов. Последнее условие подразумевает необходимость учета всех недиагональных элементов  $\epsilon^{-1}$ , которые определяют поправки на локальное поле. Это указывает на важность эффектов локального поля в диэлектриках (включая также полупроводники, такие, как Ge или Si). В случае металлов такого условия не существует. Этот факт предполагает (в качестве наиболее грубого приближения) полное пренебрежение недиагональными элементами  $\epsilon^{-1}$ .

Таким образом, может быть, за исключением случая простых металлов, практический микроскопический подход к динамике решетки невозможен до тех пор, пока не решена задача обращения недиаго-



нальной матрицы диэлектрической проницаемости. Следует отметить, что недавние теоретические исследования показывают, что эффекты локального поля могут быть важны и в простых металлах благодаря тому, что поведение электронов проводимости, особенно вблизи остова, сильно отклоняется от приближения свободных электронов [415].

Представление Ванье дает практический способ обращения матрицы диэлектрической проницаемости. Таким способом можно вывести микроскопическую оболочечную модель, что представляет собой квантовомеханическое обоснование макроскопической оболочечной модели ([167, 353], в качестве обзора см. [168]).

Вообще говоря, использование микроскопической теории для точного вычисления фононов требует более или менее строгих приближений для уменьшения трудностей в численном счете. Хотя микроскопические вычисления в последние годы дали впечатляющие результаты, использование феноменологических моделей все еще остается незаменимым инструментом в большинстве исследований фононов, особенно в случае, когда необходимо объяснить экспериментальные результаты.

### 1.6.2. Матрица диэлектрической проницаемости и динамика решетки<sup>1)</sup>

При выводе микроскопического выражения для динамической матрицы применяют два подхода: либо все электроны системы рассматриваются одинаково, либо их делят на электроны, ответственные за "динамические" межатомные силы (валентные электроны), и электроны, движущиеся жестко вместе с ядром (электроны остова). Последнее разделение предполагает, что вклад валентных электронов в матрицу диэлектрической проницаемости (ДП) велик по сравнению с остальными. Теорией, которая подчеркивает особую роль валентных электронов, является теория псевдопотенциала, где полностью пренебрегается возмущениями электронов остова при смещении ядер, а принцип Паули учитывается требованием того, что волновые функции валентных электронов должны быть ортогональны волновым функциям электронов остова. Воздействие этого требования может

---

<sup>1)</sup> Формулировка макроскопической теории динамики решетки, представляемая в разд. 1.6.2 и 1.6.3, до некоторой степени аналогична изложенной в работе [66].

быть представлено в виде некоего отталкивательного потенциала, который сильно сокращает притяжение остовов. В микроскопической теории фононов реальный псевдопотенциал, который, вообще говоря, нелокален, в большинстве случаев заменяется на локальный модельный потенциал. В данном разделе это будет также рассмотрено.

Дальнейшие посылки и предположения, обычно используемые в микроскопической теории фононов, следующие: 1) каждому иону соответствует классическое положение равновесия, а это означает, что мы принимаем приближение Борна – Оппенгеймера; 2) ион, сдвинутый из положения равновесия, взаимодействует с другими ионами и валентными электронами посредством классического электромагнитного поля, создаваемого этими зарядами; 3) указанное поле может быть разложено в ряд по степеням ионных смещений, а уравнения могут быть линеаризованы, что означает, что мы используем гармоническое приближение.

Потенциал в узле  $\mathbf{r}$  кристалла при учете электрон-электронного взаимодействия в приближении Хартри имеет вид

$$V_0(\mathbf{r}) = V_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e\langle\rho(\mathbf{r}')\rangle}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.6.1)$$

где  $\langle\rho(\mathbf{r})\rangle$  – средняя электронная плотность,  $V_i(\mathbf{r})$  – ионный потенциал, который, как предполагается, является суммой

$$V_i(\mathbf{r}) = \sum_{l\kappa} v_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l\kappa)), \quad (1.6.2)$$

где  $v_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l\kappa))$  представляет собой локальный псевдопотенциал  $\kappa$ -го иона, расположенного в точке  $\mathbf{R}(l\kappa)$   $l$ -й элементарной ячейки. С помощью уравнения Пуассона получаем распределение заряда  $\rho_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l\kappa))$  вокруг  $\mathbf{R}(l\kappa)$

$$\rho_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l\kappa)) = -\frac{1}{4\pi e} \Delta v_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l\kappa)) \quad , \quad (1.6.3)$$

или, в импульсном пространстве (см. П 2.9), (П 2.10)),

$$\rho_{\kappa}(\mathbf{q}) = \frac{v_{\kappa}(\mathbf{q}) q^2}{4\pi e}. \quad (1.6.4)$$

Эффективный заряд  $[\rho_{\kappa}(\mathbf{q})]_{\mathbf{q}=0}$  этого локального псевдопотенциала есть, по определению  $Z_{\kappa}$ , заряд ядра минус заряд электронов оста

Положения равновесия  $\mathbf{x}(l\kappa)$  ионов определяются из требования обращения в нуль сил Лоренца, действующих на каждый ион. Предпо

лагая отсутствие постоянного магнитного момента, можно записать условие равновесия иона ( $l \kappa$ ) в виде

$$0 = \int d\mathbf{r} \varrho_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l\kappa)) [\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{l\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l\kappa))], \quad (1.6.5)$$

где  $\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{r})$  — электрическое поле в положении равновесия (см. приложение 2)

$$\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{e} \nabla V_0(\mathbf{r}) \quad (1.6.6)$$

( $V_0(\mathbf{r})$  следует брать для иона, расположенного в точке  $\mathbf{x}(l\kappa)$ ) или в импульсном пространстве

$$\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{K}) = -\frac{i}{e} \mathbf{K} V_0(\mathbf{K}) = -\frac{i}{e} \mathbf{K} [V_i(\mathbf{K}) + \frac{4\pi e}{K^2} \langle \varrho(\mathbf{K}) \rangle]. \quad (1.6.7)$$

Так как ионы не должны действовать сами на себя, необходимо вычесть вклад иона ( $l \kappa$ ) из величины  $\mathbf{E}^{\text{eq}}$  (последний член в (1.6.5)).

Записывая

$$\mathbf{R}(l\kappa) = \mathbf{x}(l\kappa) + \mathbf{u}(l\kappa), \quad (1.6.8)$$

получаем уравнение движения для смещения  $\mathbf{u}(l\kappa)$

$$M_{\kappa} \frac{\partial^2 \mathbf{u}(l\kappa, t)}{\partial t^2} = \mathbf{F}(l\kappa, t), \quad (1.6.9)$$

где  $\mathbf{F}(l\kappa, t)$  — сила, действующая на ион ( $l \kappa$ ), а  $M_{\kappa}$  — масса  $\kappa$ -го иона.

Колебания ионов приводят к плотности тока

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{l\kappa} e_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l\kappa)) \frac{\partial \mathbf{u}(l\kappa, t)}{\partial t}, \quad (1.6.10)$$

и, в обратном пространстве,

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = -i\omega \frac{q^2}{4\pi e} \sum_{l\kappa} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}(l\kappa)} v_{\kappa}(\mathbf{q}) \mathbf{u}(l\kappa, \omega). \quad (1.6.11)$$

Этот ток рассматривается теперь как плотность внешнего тока в том смысле (см. приложение 2), что он создает электромагнитное поле (см. (П2. 21)), действующее на электроны кристалла, и, таким образом, индуцирует новое поле. Результирующее внутреннее поле, которое является суммой внешнего и индуцированного полей, дается выражением

$$\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi i}{\omega} \sum_{\mathbf{q}'} T^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \mathbf{j}(\mathbf{q}', \omega), \quad (1.6.12)$$

где  $\mathbf{T}^{-1}$  – величина, обратная тензору  $\mathbf{T}$  (П2.28). Полное микроскопическое поле равно  $\mathbf{E}^{\text{micr}} = \mathbf{E}^{\text{eq}} + \mathbf{E}^{\text{int}}$ , и сила Лоренца, действующая на ион ( $l\kappa$ ), которая вызывается этим полем, имеет вид

$$\mathbf{F}(l\kappa, \omega) = \int d\mathbf{r} \varrho_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l\kappa)) [\mathbf{E}^{\text{micr}}(\mathbf{r}, \omega) - \mathbf{E}_{l\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l\kappa))]. \quad (1.6.13)$$

Здесь мы не учитываем вклад магнитного поля, так как этот вклад является величиной второго порядка по смещениям, а мы интересуемся лишь величинами первого порядка. Величина  $\mathbf{E}_{l\kappa}$  не вносит вклад в первый порядок, так как она нулевого порядка по смещениям, а мы интересуемся лишь величинами первого порядка. Это можно увидеть, заменяя  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}(l\kappa)$  в (1.6.13). Учитывая условие равновесия (1.6.5), получаем в первом порядке выражение для силы

$$\mathbf{F}(l\kappa, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \varrho_{\kappa}(-\mathbf{q}) [\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{q}) i(\mathbf{q}\mathbf{u}(l\kappa, \omega)) + \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega)] e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}(l\kappa)}. \quad (1.6.14)$$

После подстановки (1.6.4), (1.6.7), (1.6.12) и (1.6.11) в (1.6.14) и использования (1.2.17) уравнение движения (1.6.9) принимает вид

$$\begin{aligned} -M_{\kappa}\omega^2 u_{\alpha}(l\kappa, \omega) = & -\frac{v_{\alpha}}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l'\kappa'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l\kappa) - \mathbf{x}(l'\kappa'))} C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}\omega) u_{\alpha'}(l'\kappa', \omega) \\ & + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} K_{\alpha} K_{\alpha'} e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}(l\kappa)} v_{\kappa}^*(\mathbf{K}) \frac{K^2}{4\pi^2 e^2} V_0(\mathbf{K}) u_{\alpha}(l\kappa, \omega), \end{aligned} \quad (1.6.15)$$

где

$$\begin{aligned} C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}\omega) = & \frac{1}{v_{\alpha}} \frac{1}{4\pi e^2} \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} q^2 v_{\kappa}^*(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}(l\kappa)} \\ & \times T_{\alpha\alpha'}^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) e^{-i\mathbf{K}'\mathbf{x}(l'\kappa')} v_{\kappa'}(\mathbf{q}') q'^2. \end{aligned} \quad (1.6.16)$$

Здесь  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ ,  $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}'$ . Эти обозначения будут использоваться и в дальнейшем.

Исследуем аналитическое поведение матрицы  $\mathbf{C}$  вблизи  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ .

Наличие дальнедействующих кулоновских сил в диэлектриках приводит к неаналитическому вкладу в  $C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}\omega)$  при  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ . Чтобы выделить этот вклад, обратим  $T(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega)$ , представляющую собой квадратную ( $\infty \times \infty$ )-матрицу по индексам  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$ , с помощью следующих выражений для обращения квадратных матриц:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mathbf{P} & \mathbf{Q} \\ \mathbf{R} & \mathbf{S} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{M}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{W} & \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{bmatrix}. \quad (1.6.17)$$

Здесь  $P$  и  $S$  – квадратные матрицы. Легко проверить, что

$$\left. \begin{aligned} X &= -WQS^{-1}, \\ Y &= -S^{-1}RW, \\ W &= (P - QS^{-1}R)^{-1}, \\ Z &= S^{-1} + YW^{-1}X. \end{aligned} \right\} \quad (1.6.18)$$

Отождествим  $P$  с элементом  $T$  с  $K = K' = 0$ , а  $W$  – с аналогичным элементом  $T^{-1}$ . Матрица  $S$  будет тогда матрицей  $T$  без строки и столбца с  $K = 0$ , которую будем обозначать через  $\hat{T}$ . Переписывая с помощью (П2.28), (1.5.40) и (П2.54)

$$\begin{aligned} T(k + K, k + K', \omega) &= \\ &= \epsilon(k + K, k + K', \omega) - \delta_{KK'} \frac{q^2 c^2}{\omega^2} 1_i(\hat{q}), \end{aligned} \quad (1.6.19)$$

где  $\epsilon$  – тензор ДП, видим, что для  $K, K' \neq 0$  наибольшим является второй член в правой части (1.6.19). Таким образом,  $\hat{T}$  – почти чисто поперечная матрица и может быть приближенно обращена (см. (1.5.53)):

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\alpha\alpha'}^{-1}(k + K, k + K', \omega) &= \\ &= \hat{q}_\alpha \hat{\epsilon}^{-1}(k + K, k + K', \omega) \hat{q}'_{\alpha'} + O\left(\frac{\omega^2}{c^2 q^2}\right). \end{aligned} \quad (1.6.20)$$

Здесь  $\hat{\epsilon}^{-1}$  – матрица, полученная из матрицы ДП (см. (П2.55), (1.6.19))

$$\epsilon(k + K, k + K', \omega) = \sum_{\alpha\alpha'} \hat{q}_\alpha T_{\alpha\alpha'}(k + K, k + K', \omega) \hat{q}'_{\alpha'} \quad (1.6.21)$$

переходом от  $\epsilon$  к  $\hat{\epsilon}$  (вычеркиванием строки и столбца с  $K = 0$ ) и обращением полученной матрицы.

После обращения  $\hat{T}^{-1}$  в (1.6.16) описанным выше способом матрица  $C$  представляет собой сумму двух частей  $C^{(1)}$  и  $C^{(2)}$ , которые, вообще говоря, имеют различное аналитическое поведение. Они даются выражениями

$$\left. \begin{aligned} C_{\alpha\alpha'}^{(1)}(x x' | k \omega) &= \frac{1}{v_\alpha} \frac{1}{4\pi v^2} \sum_{K, K' \neq 0} q^2 v_x^*(q) e^{iKx(x)} \hat{q}_\alpha \times \\ &\times \hat{\epsilon}^{-1}(k + K, k + K', \omega) \hat{q}'_{\alpha'} e^{-iK'x(x')} v_{x'}(q') q'^2, \end{aligned} \right\} \quad (1.6.22)$$

$$C_{\alpha\alpha'}^{(2)}(x x' | k \omega) = \frac{4\pi}{v_\alpha} \sum_{\beta\beta'} Z_{\beta\alpha}^*(x | k, -\omega) T_{\beta\beta'}^{-1}(k, \omega) Z_{\beta'\alpha'}(x' | k, \omega) \quad (1.6.23)$$

с зависящим от  $\mathbf{k}$  тензором эффективного заряда

$$Z_{\alpha\alpha'}(\chi | \mathbf{k}\omega) = \frac{1}{4\pi e} \sum_{\mathbf{K}} q^2 v_{\mathbf{x}}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}(\mathbf{x})} \times \\ \times \left[ \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mathbf{K}\mathbf{0}} - (1 - \delta_{\mathbf{K}\mathbf{0}}) \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{0}} \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) \times \right. \\ \left. \times \hat{q}_{\beta'} \hat{\epsilon}^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}', \mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega) \hat{q}_{\alpha'} \right]. \quad (1.6.24)$$

$\mathbf{T}^{-1}$  в (1.6.23) — тензор обратный к

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}, \omega) \equiv [\mathbf{T}^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega)]^{-1}, \quad (1.6.25)$$

физический смысл которого мы обсудим ниже.

Адиабатическое приближение состоит теперь в замене динамического отклика электронов статическим, т.е. учитывается тот факт, что вследствие большого различия масс ионов и электронов, валентные электроны мгновенно следуют за движением ионов. Таким образом, мы полагаем  $\omega = 0$  в  $\mathbf{C}^{(1)}$  (1.6.22) и  $\mathbf{Z}$  (1.6.23). Что касается остающейся зависимости величины  $\mathbf{T}(\mathbf{k}, \omega)$  от  $\omega$  из-за запаздывания кулоновского взаимодействия между ионами, т.е. поляритонных эффектов, то эта зависимость может быть учтена.

Если мы пренебрегаем поляритонными эффектами (т.е. полагаем  $\omega = 0$  в  $\mathbf{T}(\mathbf{k}\omega)$ ), полная величина  $\mathbf{T}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega)$  (см. (1.6.19)) является почти чисто поперечной матрицей, и по аналогии с (1.6.20) мы имеем

$$\mathbf{T}_{\alpha\alpha'}^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', 0) = \hat{q}_{\alpha} \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', 0) \hat{q}'_{\alpha'}. \quad (1.6.26)$$

Подставляя (1.6.26) в (1.6.25), мы получаем выражение  $\mathbf{C}^{(2)}$  (1.6.23)

$$C_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\chi\chi' | \mathbf{k}\mathbf{0}) = \frac{1}{\epsilon^0(\mathbf{k})} \frac{4\pi}{v_{\alpha}} \sum_{\beta\beta'} [\hat{k}_{\beta} Z_{\beta\alpha}(\chi | \mathbf{k}, 0)]^* [\hat{k}_{\beta'} Z_{\beta'\alpha'}(\chi' | \mathbf{k}, 0)], \quad (1.6.27)$$

где (см. (П2.69))

$$\epsilon^0(\mathbf{k}) \equiv [\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega = 0)]^{-1} \quad (1.6.28)$$

представляет собой ДП, зависящую от  $\mathbf{k}$ , и

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{\beta} \hat{k}_{\beta} Z_{\beta\alpha}(\chi | \mathbf{k}, 0) \\ & = \frac{\epsilon^0(\mathbf{k})}{4\pi e} \sum_{\mathbf{K}} q^2 v_{\mathbf{x}}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}(\mathbf{x})} \hat{q}_{\alpha} \epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}, 0) \equiv Z_{\alpha}(\chi | \mathbf{k}). \end{aligned} \right\} \quad (1.6.29)$$

Чтобы исследовать аналитическое поведение  $\mathbf{C}^{(1)}$  и  $\mathbf{C}^{(2)}$  при малых  $\mathbf{k}$ , рассмотрим структуру  $\epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}') \equiv \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega)$  и обратной ее величины при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ , используя выражение для  $\epsilon$ , полу-

ченное в приближении самосогласованного поля. Можно показать, что аналитические свойства, полученные в этом приближении, являются точными. В приближении самосогласованного поля мы имеем (см. (П2.56), (П2.77))

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = & \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} + \frac{4\pi}{qq'} \left( -\frac{e^2}{V} \right) \sum_{\mathbf{k}\nu\mathbf{k}'\nu'} \langle \mathbf{k}\nu | e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle \langle \mathbf{k}'\nu' | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k}\nu \rangle \times \\ & \times \frac{f_0(E_{\mathbf{k}'\nu'}) - f_0(E_{\mathbf{k}\nu})}{E_{\mathbf{k}'\nu'} - E_{\mathbf{k}\nu} + \hbar(\omega + i\varepsilon)}, \quad \varepsilon \rightarrow +0, \end{aligned} \quad (1.6.30)$$

где  $|\mathbf{k}\nu\rangle$  обозначают блоховскую функцию с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и зонным индексом  $\nu$  (см. (П2.72)),  $E_{\mathbf{k}\nu}$  — соответствующая энергия, а  $f_0(E_{\mathbf{k}\nu})$  — фермиевская функция распределения (П2.75). Как видно из (1.6.30), в диэлектриках единственные разрешенные переходы — межзонные. Используя тождество

$$[e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, H_0] = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{\alpha} (e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} p_{\alpha} + p_{\alpha} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}), \quad (1.6.31)$$

где  $H_0$  — одночастичный гамильтониан в приближении самосогласованного поля (П2.70), а  $\mathbf{p}$  — оператор импульса, мы получаем

$$\langle \mathbf{k}\nu | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\langle \mathbf{k}\nu | p_{\alpha} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle}{E_{\mathbf{k}\nu} - E_{\mathbf{k}'\nu'} + \frac{\hbar^2}{2m} q^2}, \quad (1.6.32)$$

т.е. для межзонных переходов каждый матричный элемент в (1.6.30) стремится к нулю линейно по  $q$ . Мы видим, что  $\epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}')$  имеет хорошо определенный предел для  $\mathbf{K}, \mathbf{K}' \neq \mathbf{0}$ , т.е.  $\epsilon$  и, следовательно,  $\epsilon^{-1}$  являются аналитическими функциями  $\mathbf{k}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ . Следовательно,  $C^{(1)}$  (1.6.22) — аналитическая функция  $\mathbf{k}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ . Она описывает только короткодействующие силы. Далее, из (1.6.30) и (1.6.32) видно, что при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k}) & \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{Q}\mathbf{k}/k^2, \\ \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k}) & \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{P}^*(\mathbf{K})/k, \\ \epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}) & \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{P}(\mathbf{K})/k, \end{aligned} \quad (1.6.33)$$

где  $\mathbf{Q}$  — тензор,  $\mathbf{P}(\mathbf{K})$  — вектор, не зависящие от  $\mathbf{k}$ . Используя (1.6.33), (1.6.17) и (1.6.18), мы находим, что при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} 1/\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) & \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{T}\mathbf{k}/k^2, \\ \epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K})/\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) & \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{U}(\mathbf{K})/k, \\ \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k})/\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) & \rightarrow \mathbf{k}\mathbf{U}^*(\mathbf{K})/k, \end{aligned} \quad (1.6.34)$$

где  $\mathbf{T}$  – тензор, а  $U(\mathbf{K})$  – вектор, хорошо определенные при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ . Используя (1.6.27) – (1.6.29) и (1.6.34), получаем при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$

$$C_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\mathbf{x}\mathbf{x}' | \mathbf{k}\mathbf{0}) = \frac{4\pi}{v_a} \frac{1}{\epsilon^0(\mathbf{k})} \sum_{\beta\beta'} [\hat{k}_\beta Z_{\beta\alpha}(\mathbf{x})]^* [\hat{k}_{\beta'} Z_{\beta'\alpha'}(\mathbf{x})], \quad (1.6.35)$$

где

$$Z_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = Z_{\alpha\beta}(\mathbf{x} | \mathbf{0}, 0) \quad (1.6.36)$$

– тензор эффективного заряда. Из (1.6.35) мы видим, что  $C^{(2)}$  в отличие от  $C^{(1)}$  (1.6.22) не является непрерывной функцией при  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ . Эта неаналитичность вытекает из дальнедействующего характера кулоновского взаимодействия между ионами.

Прежде чем приступить к обсуждению колебаний решетки в неметаллах, рассмотрим аналитическое поведение величины  $C$  в металлах при малых импульсах. Исследуя (1.6.30) и учитывая, что в металлах вносят вклад не только межзонные, но и внутрizonные переходы, мы видим, что при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k}) &\rightarrow A/k^2, \\ \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k}) &\rightarrow B(\mathbf{K})/k, \\ \epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}) &\rightarrow B^*(\mathbf{K})/k, \\ \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}') &\rightarrow C(\mathbf{K}, \mathbf{K}'), \end{aligned} \quad (1.6.37)$$

и, таким образом, с учетом (1.6.17) и (1.6.18)

$$\begin{aligned} 1/\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) &\rightarrow D(\mathbf{K})/k^2, \\ \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k})/\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) &\rightarrow E(\mathbf{K})/k, \\ \epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K})/\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) &\rightarrow E^*(\mathbf{K})/k, \\ \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}') &\rightarrow F(\mathbf{K}, \mathbf{K}'), \end{aligned} \quad (1.6.38)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  и  $F$  – функции, хорошо определенные при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ . Используя (1.6.37) и (1.6.38), мы видим, что  $C^{(1)}$ , так же как и  $C^{(2)}$ , аналитичны при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ . Таким образом, для металлов разделение  $C$  на  $C^{(1)}$  и  $C^{(2)}$ , согласно (1.6.22) и (1.6.23), не имеет особого смысла, и с учетом (1.6.16) и (1.6.26) получаем в адиабатическом приближении

$$\begin{aligned} C_{\alpha\alpha'}(\mathbf{x}\mathbf{x}' | \mathbf{k}\mathbf{0}) &= \frac{1}{v_a} \frac{1}{4\pi e^2} \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} q^2 v_x^*(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}(\mathbf{x})} \hat{q}_\alpha \times \\ &\times \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', 0) \hat{q}'_\alpha e^{-i\mathbf{K}'\mathbf{x}(\mathbf{x}')} v_{x'}(\mathbf{q}') q'^2, \end{aligned} \quad (1.6.39)$$

где для металлов  $\epsilon^{-1}$  не содержит неаналитических членов при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ .



### 1.6.3. Условие нейтральности эффективного заряда, акустические колебания и динамическая матрица

Заменяя в (1.6.29) обратную матрицу ДП на функцию отклика плотности заряда с помощью (П2.62) и используя акустическое правило сумм (П2.88), мы получим

$$\sum_x e^*(x) = 0. \quad (1.6.40)$$

Здесь первый член в скобках представляет собой полный заряд ионов, а второй — полный заряд валентных электронов (экранирующих электронов) в единичной ячейке. Правая часть (1.6.40) обращается в нуль из-за электронейтральности кристалла. Для кубических кристаллов тензор (1.6.36) диагонален. Соответственно поперечный эффективный заряд  $e^*(x)$  иона типа  $x$  дается выражением

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sum_x Z_\alpha(x | k) = \lim_{k \rightarrow 0} \hat{k}_\alpha \epsilon^0(k) \left[ \sum_x \frac{k^2 v_x(k)}{4\pi e} + \frac{v_a}{V} \langle \rho(0) \rangle \right] = 0, \quad (1.6.41)$$

где штрих в последней строчке означает, что член с  $K = 0$  в сумме опускается.  $Z_x$  есть заряд ядра минус заряд электронов остова (см. (1.6.4)). Из (1.6.40) и (1.6.41) получаем следующее условие нейтральности для эффективного заряда:

$$\begin{aligned} e^*(x) &= \lim_{k \rightarrow 0} \sum_{\alpha\beta} \hat{k}_\alpha Z_{\alpha\beta}(x | k, 0) \hat{k}_\beta = \\ &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\epsilon^0(k)}{4\pi e} \sum_K \frac{q}{k} v_x(q) e^{-iKx(x)} q k \epsilon^{-1}(k, k + K, 0) = \\ &= Z_x + \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\epsilon^0(k)}{4\pi e} \sum_K' \frac{q}{k} v_x(q) e^{-iKx(x)} q k \epsilon^{-1}(k, k + K, 0), \end{aligned} \quad (1.6.42)$$

В частности, в случае ковалентного кристалла, составленного из одинаковых атомов, таких, как полупроводники IV группы, все подрешетки эквивалентны, и мы видим из (1.6.42), что  $e^*(x) = 0$  для всех  $x$ . Так как сумма затравочных зарядов  $Z_x$  равна полному заряду экранирующих электронов, должно выполняться условие  $\sum_x Z_x \neq 0$ . Поэтому из-за условия (1.6.42) по крайней мере хотя бы для ионов одного типа второй член в правой части последней строки (1.6.41) не должен обращаться в нуль, а значит, недиагональные элементы обратной матрицы ДП  $\epsilon^{-1}$  в диэлектриках являются существенными для выполнения условий электронейтральности (1.6.40) или (1.6.42) и, таким образом, для существования акустических колебаний, что

будет показано ниже. Следовательно, для неметаллических систем  $\epsilon^{-1}$  не может быть диагональной матрицей. С другой стороны, в металлах такое требование отсутствует, и это сильно облегчает вычисление фононов из первых принципов. За деталями вычисления эффективного заряда отошлем читателя к работе [244] и ссылкам там.

Вернемся теперь к вопросу о существовании акустических мод. Исследуя длинноволновое поведение акустических колебаний, мы пренебрежем эффектами запаздывания в (1.6.15), так как для таких мод мы имеем  $k = \omega/v_s$  ( $v_s$  — соответствующая скорость звука), т.е. условие отсутствия эффектов запаздывания  $kc/\omega > 1$  (см. разд. 1.5) хорошо удовлетворяется. Подставляя (см. (1.5.11))

$$u_\alpha(l\kappa, \omega) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} v_\alpha(l\kappa, \omega) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(l\kappa)} \quad (1.6.43)$$

в (1.6.15) и используя (1.6.26), получаем выражение для динамической матрицы (см. (1.3.37), п.1.5.48))

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \left[ C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) - \delta_{\kappa\kappa'} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{V} \frac{1}{4\pi e^2} \sum_{\mathbf{K}} K_\alpha K_{\alpha'} e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}(\kappa)} v_{\kappa'}^*(\mathbf{K}) K^2 V_0(\mathbf{K}) \right], \quad (1.6.44)$$

где  $C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) \equiv C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}, 0)$  дается равенством (1.6.39). Используя (П2.62), из (1.6.44) и (1.6.7) и правила сумм (П2.82) получаем

$$\sum_{\kappa'} C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | 0) = \frac{1}{V} \frac{1}{4\pi e^2} \sum_{\mathbf{K}} K_\alpha K_{\alpha'} e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}(\kappa)} v_{\kappa'}^*(\mathbf{K}) K^2 V_0(\mathbf{K}). \quad (1.6.45)$$

Таким образом, с учетом (1.6.45) приходим к динамической матрице (1.6.44)

$$D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \left[ C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) - \delta_{\kappa\kappa'} \sum_{\kappa''} C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa'' | 0) \right]. \quad (1.6.46)$$

Согласно (1.3.52) и (1.3.38), для существования акустических мод (частоты которых стремятся к нулю при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  и чья амплитуда при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  дается выражением (1.3.53) требуется, чтобы

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \sum_{\kappa'} \sqrt{M_{\kappa'}} D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) = 0. \quad (1.6.47)$$

Из формулы (1.6.46) видно, что в случае металлов условия (1.6.47) выполняются тривиально, так как  $C$ -непрерывная функция  $\mathbf{k}$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Однако в случае диэлектриков из-за неаналитичности  $C$  (1.6.35) в точке  $\mathbf{k} = 0$  условие нейтральности (1.6.40), т.е. существо-

вание ненулевых недиагональных элементов матрицы ДП, является необходимым и достаточным условием для выполнения (1.6.47).

Чтобы продемонстрировать важную роль недиагональных элементов матрицы ДП (т.е. эффектов локального поля) для фононов в неметаллических веществах, мы изобразим на рис. 1.14 и 1.15 фононные спектры кремния, вычисленные без учета и с учетом недиагональных

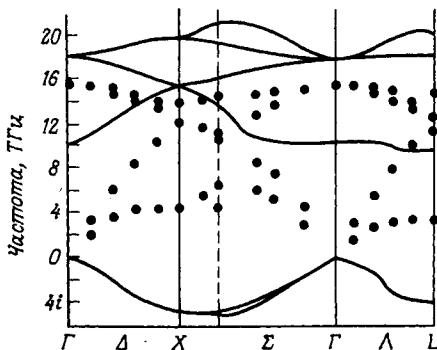


Рис. 1.14. Кривые дисперсии фононов для кремния. Сплошные линии представляют теоретические результаты, полученные при пренебрежении недиагональными элементами матрицы диэлектрической проницаемости. Заметим, что это пренебрежение приводит к мнимым значениям ТА-ветвей. (Согласно [40] ; экспериментальные точки из [121] .)

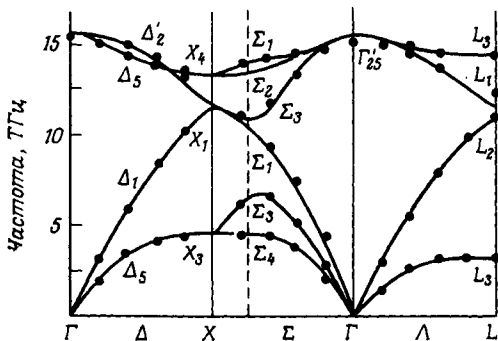


Рис. 1.15. Кривые дисперсии фононов для кремния. Сплошные линии представляют теоретические результаты, полученные с учетом недиагональных элементов матрицы диэлектрической проницаемости. Точками показаны экспериментальные результаты. (Согласно [397] ; экспериментальные точки из [121] .)

элементов с помощью метода упрощенного псевдопотенциала. Мы видим, что основной недостаток результатов без учета эффектов локального поля — появление мнимой частоты поперечной акустической моды, что приводит к неустойчивости кристалла относительно сдвига. Это можно понять на языке отсутствия заряда на связи и, таким образом, отсутствия нецентральных сил, возникающих из-за недиагонального экранирования. Более того, если взять матрицу ДП диагональной, то из-за неполного экранирования ионного заряда продольно акустические моды стремятся к конечному пределу при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ , т.е. не выполняется акустическое правило сумм. Однако учет недиагональных элементов матрицы ДП дает действительную частоту поперечных акустических ветвей, что достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Микроскопическое выражение для динамической матрицы металлов дается выражением (1.6.46) с величиной  $C$  из (1.6.39). В металлах обычно полагается, что вседопотенциал достаточно слабо искажает волновые функции электронов по сравнению со свободным электронным газом. В этом случае для величины  $\epsilon$  можно взять выражение для свободных электронов, т.е. функцию Линхарда, которая легко получается в приближении самосогласованного поля (П2.77):

$$\epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}') = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \left\{ 1 + \frac{2me^2k_F}{\hbar^2\pi |\mathbf{k} + \mathbf{K}|^2} \times \right. \\ \left. \times \left[ 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \frac{1+x}{1-x} \right] \right\}, \quad (1.6.48)$$

где  $x = |\mathbf{k} + \mathbf{K}| / 2k_F$ ,  $\hbar k_F$  — импульс Ферми свободного электронного газа. Сингулярность при  $x = 1 \in (1.6.48)$  может привести к интересной особенности в фононном спектре металлов, которая состоит в уменьшении частоты колебаний (мягкая мода) с волновым вектором, равным  $2k_F$  (особенность Кона). В то время как в трехмерных системах эти аномалии довольно слабы, в одномерных системах предсказывают сильный эффект, что наблюдалось в некоторых квазиодномерных системах (рис. 1.16).

Микроскопическое выражение для динамической матрицы неметаллических систем имеет вид

$$D_{\alpha\alpha'}(\mathbf{x}\mathbf{x}' | \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_x M_{x'}}} \left[ C_{\alpha\alpha'}^{(1)}(\mathbf{x}\mathbf{x}' | \mathbf{k}, 0) - \delta_{\mathbf{x}\mathbf{x}'} \sum_{\mathbf{x}''} C_{\alpha\alpha'}^{(1)}(\mathbf{x}\mathbf{x}'' | \mathbf{0}, 0) \right] + \\ + \frac{1}{\sqrt{M_x M_{x'}}} C_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\mathbf{x}\mathbf{x}' | \mathbf{k}, \omega), \quad (1.6.49)$$

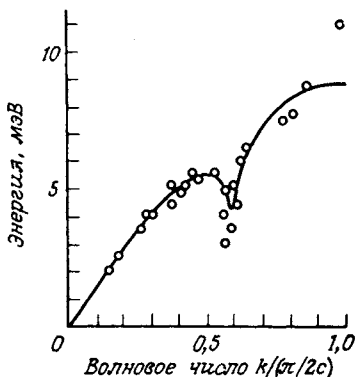


Рис. 1.16. Влияние коновских особенностей на продольную акустическую фоновую ветвь в направлении цепочки в квазидиомерной системе  $K_2Pt(CN_4)Br_{0,3} \cdot 3H_2O_2$ . Сплошная кривая изображает теоретические результаты, полученные в предположении, что электроны — одномерный свободный газ. Точки представляют экспериментальные результаты.  $c$  — постоянная решетки в направлении цепочки. (Согласно [157]; экспериментальные точки из [321].)

где  $C^{(1)}$  дается (1.6.22) при  $\omega = 0$ , а  $C^{(2)}$  с учетом поляритонных эффектов (см. (1.6.23)) представляется в форме

$$C_{\alpha\alpha'}^{(2)}(k, \omega) = \frac{4\pi}{v_a} \sum_{\beta\beta'} Z_{\beta\alpha}^*(k | k, 0) T_{\beta\beta'}^{-1}(k, \omega) Z_{\beta'\alpha'}(k' | k, 0), \quad (1.6.50)$$

или, в пренебрежении поляритонными эффектами, в форме (1.6.27). Сравнение (1.6.49), (1.6.50) и (1.6.49) показывает, что эти выражения являются микроскопическим аналогом феноменологической формулы (1.5.49). Чтобы увидеть это, следует отметить, что тензор  $T$ , появляющийся в (1.6.50), имеет смысл макроскопического тензора  $T$ , который, согласно определению, связывает полное поле кристалла с плотностью внешнего тока уравнением, аналогичным (П2.27). Это следует из (1.6.12) (с  $q = q' = k$ ) и (1.6.25). С помощью уравнения (аналогичного (1.6.19)) для макроскопического тензора  $T$  можно доказать эквивалентность тензоров  $T$  в (1.6.50) и (1.5.46).

Отметим, что из соотношений (1.6.49), (1.6.50) и (1.5.49) следует что  $e^*(k)$  в (1.6.41) представляет собой эффективный борновский заряд, или поперечный эффективный заряд (см. разд. 1.5).

### 1.6.4. Электронный отклик в представлении Ваннье

Любые вычисления фоновых спектров из первых принципов на основе уравнений (1.6.46), (1.6.39) требуют обращения матрицы  $\epsilon \in (\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega)$ . В пределе свободных электронов  $\epsilon$  диагональна по индексам  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$  и может быть обращена как простое скалярное число. Однако в общем случае, когда важна периодичность решетки (например, переходные металлы, полупроводники, ионные кристаллы), прямое обращение бесконечномерной матрицы  $\epsilon$  невозможно.

Обращение  $\epsilon$  можно выполнить, используя представление Ваннье в выражении  $\epsilon$  в приближении самосогласованного поля [167, 298] (см. также обзоры [5, 168, 354] и ссылки там). Для этого запишем  $\epsilon$  (1.6.30) в виде

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) &= \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{K}| |\mathbf{k} + \mathbf{K}'|} \left( -\frac{e^2}{V} \right) \times \\ &\times \sum_{\tilde{\mathbf{k}}\nu\nu'} \frac{f_0(E_{\tilde{\mathbf{k}}\nu}) - f_0(E_{\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{k}\nu'})}{E_{\tilde{\mathbf{k}}\nu} - E_{\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{k}\nu'} + \hbar(\omega + i\varepsilon)} \langle \tilde{\mathbf{k}}\nu | e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} | \tilde{\mathbf{k}} + \mathbf{k}\nu' \rangle \times \\ &\times \langle \tilde{\mathbf{k}} + \mathbf{k}\nu' | e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}')\mathbf{r}} | \tilde{\mathbf{k}}\nu \rangle, \quad \varepsilon \rightarrow +0, \end{aligned} \quad (1.6.51)$$

где волной обозначены электронные волновые векторы. Рассмотрим несколько электронных зон, пересекающихся между собой, но отделенные от других зон. Тогда возможно сконструировать функции Ваннье  $|nl\rangle$  ( $\langle \mathbf{r} | nl\rangle = \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l))$ ), которые экспоненциально спадают на бесконечности и обладают свойством ортонормированности

$$\langle nl | n'l' \rangle = \delta_{nn'}, \delta_{ll'}. \quad (1.6.52)$$

Блоховские функции получаются с помощью унитарного преобразования

$$|\tilde{\mathbf{k}}\nu\rangle = N^{-1/2} \sum_n c_{\nu n}(\tilde{\mathbf{k}}) \sum_l e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)} |n\rangle l, \quad (1.6.53)$$

где  $N$  — число узлов решетки, а  $c_{\nu n}(\tilde{\mathbf{k}})$ , так называемый собственный вектор зонного комплекса, является унитарной матрицей по индексам  $n, \nu$ . Число функций Ваннье, связанных с единичной ячейкой, равно числу пересекающихся зон. Заметим, что материалы с более чем одним атомом на элементарную ячейку функции Ваннье охватывают более чем один атом, а, вообще говоря, они охватывают все атомы в элементарной ячейке.

С помощью функций Ваннье величину  $\epsilon$  (1.6.51) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) &= \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} - \sum_{ss'} A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K}) N_{ss'}(\mathbf{k}, \omega) A_s^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}') = \\ &\equiv 1 - \mathbf{A}\mathbf{N}\mathbf{A}^+, \end{aligned} \quad (1.6.54)$$

где

$$\begin{aligned} A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K}) &= \frac{2e\sqrt{\pi}}{|\mathbf{k} + \mathbf{K}|} \int d\mathbf{r} \varphi_{n_1}(\mathbf{r}) \times \\ &\times \exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{r}) \varphi_{n_1}(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l)) \end{aligned} \quad (1.6.55)$$

и

$$\begin{aligned} N_{ss'}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\nu\nu'} \exp[i(\mathbf{k} + \bar{\mathbf{k}})(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))] \times \\ &\times c_{\nu'n_1}^*(\bar{\mathbf{k}}) c_{\nu'n_2}(\bar{\mathbf{k}} + \mathbf{k}) c_{\nu'n_2}^*(\bar{\mathbf{k}} + \mathbf{k}) c_{\nu'n_1}(\bar{\mathbf{k}}) \times \\ &\times \frac{f_0(E_{\bar{\mathbf{k}}\nu}) - f_0(E_{\bar{\mathbf{k}} + \mathbf{k}\nu'})}{E_{\bar{\mathbf{k}}\nu} - E_{\bar{\mathbf{k}} + \mathbf{k}\nu'} + \hbar(\omega + i\varepsilon)}, \quad \varepsilon \rightarrow +0. \end{aligned} \quad (1.6.56)$$

Здесь индексом  $s$  обозначается набор индексов  $l, n_1, n_2$ , входящих в (1.6.55). Из-за того что матрица (1.6.54) представляется в виде произведения двух сомножителей, она может быть формально легко обращена, что дает

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) &= \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + \sum_{ss'} A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K}) S_{ss'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) A_s^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}') = \\ &= 1 + \mathbf{A}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{A}^+; \end{aligned} \quad (1.6.57)$$

здесь матрица  $\mathbf{S}$  дается выражением

$$\mathbf{S} = \mathbf{N}^{-1} - \mathbf{V}; \quad (1.6.58)$$

где

$$V_{ss'} = \sum_{\mathbf{K}} A_s^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}) A_{s'}(\mathbf{k} + \mathbf{K}). \quad (1.6.59)$$

Для практического использования размерность матрицы  $\mathbf{N}$ , входящей в  $\mathbf{S}^{-1}$  в (1.6.57), не должна быть слишком большой, т.е. функции Ванье должны быть хорошо локализованы, а число учитываемых электронных зон должно быть достаточно разумным. Более того, чтобы иметь количественные выражения для функций Ванье, часто вместо таких функций для вычисления  $\epsilon^{-1}$  используются функции, составленные из линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). В случае металлов, особенно в случае переходных металлов, размерность  $\mathbf{N}$  может быть уменьшена с помощью комбинированного ЛКАО-ОПВ (ортогонализированные плоские волны) описания, которое разделяет матрицу ДП на две части: диагональную часть, связанную с внутризонными переходами в зоне проводимости  $s$ -типа ( $s$ -электроны опи-

сываются ОПВ-функциями), и недиагональную часть, связанную с вкладом хорошо локализованных  $d$ -электронов. В результате мы имеем

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) &= \epsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega) \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} - \\ &- \sum_{ss'} A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K}) N_{ss'}(\mathbf{k}, \omega) A_s^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}') , \end{aligned} \quad (1.6.60)$$

а обращенная матрица ДП приобретает вид

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) &= \epsilon_0^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega) \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + \\ &+ \epsilon_0^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega) \sum_{ss'} A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K}) S_{ss'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) \times \\ &\times A_s^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}') \epsilon_0^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}'), \end{aligned} \quad (1.6.61)$$

где  $S$  дается выражением

$$V_{ss'} = \sum_{\mathbf{K}} A_s^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}) A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \epsilon_0^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega). \quad (1.6.62)$$

Подставляя (1.6.61) в (1.6.39), получаем выражение для матрицы  $C$ , которая определяет динамическую матрицу (1.6.46)

$$\left. \begin{aligned} C_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | \mathbf{k}) &= \frac{1}{v_a} \frac{1}{4\pi e^2} \sum_{\mathbf{K}} q^2 v_x^*(q) \hat{q}_\alpha \epsilon_0^{-1}(q) \hat{q}_{\alpha'} v_x(q) q^2 \times \\ &\times e^{i\mathbf{K}(x(\kappa) - x(\kappa'))} + \\ &+ \frac{1}{v_a} \sum_{ss'} U_{\alpha}^s(\mathbf{k}, \kappa) S_{ss'}^{-1} U_{\alpha'}^{s'}(\mathbf{k}, \kappa'), \end{aligned} \right\} \quad (1.6.63)$$

где

$$U_{\alpha}^s(\mathbf{k}, \kappa) = \frac{1}{2e\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}x(\kappa)} \hat{q}_\alpha q^2 \frac{v_x^*(q)}{\epsilon_0(q)} A_s(q), \quad (1.6.64)$$

и  $q = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ , а  $\epsilon_0(q) \equiv \epsilon_0(q, \omega = 0)$ . Заметим, что в случае нескольких атомов в элементарной ячейке мы можем выразить функции Ванье с помощью линейной комбинации орбиталей, локализованных в узлах атомов соответствующей ячейки. В этом случае в приведенных выше формулах величина  $A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K})$  должна быть заменена на  $A_s(\mathbf{k}, \mathbf{K}) = A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K})S(\mathbf{K})$ , где

$$S(\mathbf{K}) = \frac{1}{r} \sum_{\mathbf{x}} e^{-i\mathbf{x}(\mathbf{x})\mathbf{K}} \quad (1.6.65)$$

— структурный фактор ( $r$  — число атомов в ячейке), а  $A_s(\mathbf{k} + \mathbf{K})$  охватывает орбитали, локализованные на атомных узлах.

Первый член в (1.6.63) соответствует электростатическому взаимодействию между ионами, экранированному ДП  $\epsilon_0(q)$ . Второй член происходит от распределенных диполей, которые связаны с хорошо локализованными электронами заполненных зон. В случае простых



металлов вторым членом обычно пренебрегают, т.е. предполагают, что  $\epsilon$  диагональна. В диэлектриках  $\epsilon_0(\mathbf{q}) = 1$ , что приводит к дипольной модели. В диэлектриках, а также в благородных и переходных металлах при вычислении матрицы ДП должны учитываться как члены, содержащие  $\epsilon_0(\mathbf{q})$ , так и  $N_{ss}$ . Это приводит к модели экранированных диполей.

Используя соответствующую параметризацию, можно показать, что выражение (1.6.63), представляющее собой общую модель экранированных диполей, воспроизводит либо модель оболочек, либо модель заряда на связи в зависимости от величины рассматриваемого параметра. Это позволяет использовать это выражение для исследования условий применимости различных методов и моделей, разработанных для описания колебаний решетки различных видов кристаллов (включая простые металлы, ковалентные вещества и ионные кристаллы), а также соотношение между ними.

Вычисления фононов, базирующиеся на матрице ДП типа (1.6.60), были проведены достаточно успешно для различных систем, таких, как ионные кристаллы, переходные металлы и их соединения (см. [168] и ссылки там). В частности, аномалии фононов (смягчения фононов), наблюдающиеся в ряде переходных металлов и их соединений (см. рис. 1.17), могут быть воспроизведены с помощью таких вычис-

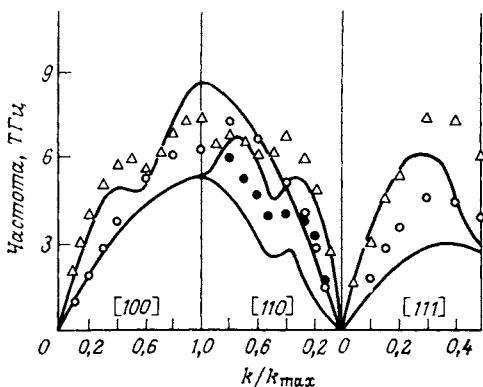


Рис. 1.17. Дисперсионные кривые для акустических фононных ветвей в NbC со структурой NaCl). Сплошные кривые — результат теоретических вычислений, основывающихся на матрице диэлектрической проницаемости вида (1.6.60). Кружки и треугольники — экспериментальные результаты. Провалы на дисперсионных кривых (мягкие моды) имеют место также для некоторых других соединений переходных металлов. (Согласно [168] ; экспериментальные результаты из [356] .)

лений. Эти аномалии относятся ко второму члену в правой части (1.6.63), т.е. определяются квазилокальной природой электронных состояний, существующих в этих веществах. В частном случае соединений переходных металлов благодаря гибридизации металлических  $d$ -состояний и неметаллических  $p$ -состояний вблизи уровня Ферми знаменатель матрицы  $S^{-1} = (N^{-1} - V)^{-1}$  может быть малым для некоторых величин  $k$ . Это приводит к увеличению резонансного типа зарядового отклика, который описывается с помощью  $\epsilon^{-1}$  (см. приложение 2) или  $AD^{-1}A^+$ . Появления флуктуаций заряда сильно влияет на решетку (посредством члена  $US^{-1}U^+$  в динамической матрице) и, таким образом, приводит к фоновым аномалиям и нередко даже к структурным фазовым переходам. Интересно отметить, что параметр электрон-фононного взаимодействия также входит в матрицу  $S^{-1}$ , что объясняет взаимосвязь между смягчением фононов и высокими значениями критической температуры сверхпроводящего перехода в переходных металлах и их соединениях ([168, 355]). Заметим, что альтернативным объяснением фоновых аномалий в соединениях переходных металлов является рассмотрение особенностей топологии электронных зон вблизи энергии Ферми [400, 413] (в качестве обзоров см. [8, 355]), что подчеркивает важную роль металлической связи. Более того, в работе [136] указывается, что такие фоновые аномалии могут возникать из-за особенности поверхности Ферми, приводящей к изменению поляризуемости. В одной из последних работ задача обращения матрицы ДП  $\epsilon$  сводилась к разбиению  $\epsilon$  на соответствующую приближенную часть  $\bar{\epsilon}$  и остающуюся часть так, что все взаимодействия в электрон-ионной системе перенормировались величиной  $\epsilon^{-1}$  и могла использоваться теория возмущений для вычисления динамической матрицы [135]. Эта процедура проще, чем описанные выше обращения ДП на основе локального приближения.

Обратим внимание на другой микроскопический подход к динамике решетки. В этом подходе пытаются вычислить и использовать адиабатические волновые функции также для неравновесных положений атомов, используя локальные волновые функции, которые вычисляются с помощью минимизации выражения Хартри — Фока для полной энергии фиксированной атомной конфигурации. Окончательно неравновесные орбитали разделяются на две части: одна часть следует за остовом при его смещениях, другая часть описывает деформацию орбиталей при смещении атома. Таким образом, энергия делится на часть, соответствующую жесткому иону, и деформационную часть, ко-

торая дает выражение для динамической матрицы, немного более общее, чем в модели деформирующегося диполя. Такой подход был развит в [ 433] для неметаллов и аналогично в [ 400] для переходных металлов и соединений. Вычисления силовых постоянных, дисперсионных кривых фононов, эффективных зарядов и т.д. для Ga As [ 226] также принадлежат к категории расчетов из первых принципов. Исторически, впервые такой подход был предложен Толпыго с сотр. [ 393, 394] в 50-х годах.

## Динамика решетки кристаллов с беспорядком замещения

### 2.1. Общие особенности неупорядоченных систем

#### 2.1.1. Введение

Периодичность решетки кристаллических веществ существенно упрощает любые теоретические исследования физических свойств. В таких веществах динамическая матрица представляет собой простую повторяющуюся картину, что позволяет свести задачу нахождения собственных значений с матрицы размерности порядка  $dN$  ( $d$  – размерность системы,  $N$  – полное число атомов в ней) к набору матриц размерности порядка  $dr$  ( $r$  – число атомов в элементарной ячейке). Однако почти все реальные вещества не являются периодическими, и даже специально приготовленные кристаллы содержат дефекты решетки. Из-за отсутствия периодичности динамическую задачу для таких систем, за исключением немногих частных случаев, нельзя решить точно.

Простейший непериодический кристалл – это кристалл с малой концентрацией дефектов (примесей), которые не взаимодействуют друг с другом (разд. 2.2). В этом случае динамическую задачу можно свести к задаче об одиночном изолированном дефекте. Последняя задача может быть решена точно. Важным инструментом, используемым для этого, является метод функций Грина. Особенно удобным оказывается метод двухвременных зависящих от температуры функций Грина, так как они напрямую связаны с зависящими от времени корреляционными функциями, через которые могут быть выражены экспериментальные величины (разд. 2.1.3, приложение 3).

Дефекты изменяют как собственные частоты, так и собственные векторы нормальных колебаний. Собственные частоты, лежащие внутри зоны разрешенных частот, сдвигаются под действием дефектов лишь на небольшую величину порядка  $O(1/N)$ . Однако собственные

частоты, лежащие вблизи края зоны, могут распространяться на запрещенную область. Если искажения решетки дефектами достаточно велики, сдвиг частот нормальных колебаний относительно края разрешенной зоны может быть достаточно большим. Моды, получающиеся в результате, называются локализованными модами, поскольку амплитуда таких колебаний спадает быстрее, чем экспоненциально, как функция расстояния от дефекта. Хотя под действием дефектов частота колебаний внутри зоны и сдвигается лишь на величину порядка  $O(1/N)$ , амплитуда таких колебаний может сильно изменяться в области порядка  $1/N$  от размеров кристалла вблизи дефекта, особенно когда дефект имеет характерную частоту в области разрешенной зоны частот колебаний. В этом случае появляются резонансные (квазилокальные) колебания, которые характеризуются большой амплитудой смещений атомов вокруг дефекта в узкой области частот вблизи характерной частоты дефекта. Другой эффект, вызываемый дефектами, — ослабление правил отбора, которые вытекают из закона сохранения импульса кристалла  $\mathbf{k}$ . Поэтому при наличии дефектов в спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния уже могут вносить вклад те моды (например, акустические в однофононных процессах), которые в идеальном кристалле на указанные спектры влиять не могли. На эти спектры могут также влиять изменения точечной симметрии кристалла, обусловленные наличием дефектов. Согласно этому, оптическими методами оказывается очень удобно изучать влияние дефектов на динамику решетки.

Следует отметить, что приближение изолированных дефектов хорошо работает лишь при малой концентрации дефектов, хотя и для достаточно большой концентрации дефектов на основе этого приближения можно сделать некоторые по крайней мере качественные выводы. Когда концентрация дефектов растет, их уже нельзя считать независимыми, и нам приходится иметь дело с неупорядоченным веществом как таковым. Помимо явлений, аналогичных наблюдаемым в системах с одинаковыми дефектами, в системах с большой концентрацией примесей возникают новые явления, такие, как локализованные состояния, связанные с кластерами дефектов, или, в более общем виде, локализованные состояния, связанные с отсутствием дальнего порядка (локализация Андерсона). Основная проблема, касающаяся неупорядо-

ченных твердых тел, состоит в том, что нам неизвестна микроскопическая конфигурация атомов в данном образце. Более того, даже если микроскопическая конфигурация известна, невозможно реально решить соответствующую задачу на собственные значения. Поэтому была развита концепция усреднения по ансамблю (усреднения по конфигурациям) физически наблюдаемых величин, где ансамбль состоит из элементов, которые соответствуют возможным атомным конфигурациям, не различимым макроскопически. Так, полагая, что эксперимент, вообще говоря, дает сведения о средних по ансамблю величинах, теоретики с самого начала интересуются только усредненными по ансамблю наблюдаемыми величинами.

Для исследования колебательных свойств неупорядоченных твердых тел используются как численные, так и аналитические методы. Отправной пункт для вычисления с помощью численных методов — уравнение движения атомов для конкретной неупорядоченной системы, содержащей  $N$  атомов. Когда  $N$  велико, полагают, что свойства, вычисленные для конкретной системы, имеют отношение не только к ней, но и ко всему ансамблю систем, которые она представляет, т.е. полагают, что рассматриваемая система является самоусредненной. Сущность применения аналитических методов заключается в том, что физические свойства неупорядоченной системы выражаются как среднее по ансамблю от соответствующих свойств систем с хорошо определенной конфигурацией. Считают, что рассматриваемые неупорядоченные системы, вообще говоря, являются эргодическими, т.е. предполагают, что распределение случайных величин в конкретной системе такое же, как по ансамблю систем с той же самой статистической структурой.

Успехи, достигнутые за последние два десятилетия в численном изучении неупорядоченных систем, во многом предопределила так называемая теорема об отрицательных собственных значениях (разд. 2.1.2). Для некоторых типов динамической матрицы эта теорема позволяет с большой точностью оценить распределение собственных значений с помощью существенно меньшего количества действий, чем то, которое потребовалось бы для полной диагонализации. Отдельные собственные векторы нормальных колебаний и соответственно спектры, отвечающие инфракрасному поглощению, комбинационному рассеянию и рассеянию нейтронов могут быть вычислены таким пу-

тем даже для довольно реалистичных неупорядоченных систем. Численные результаты — это и важный критерий для проверки справедливости приближений, используемых в аналитических подходах. Наиболее важен для аналитического исследования неупорядоченных систем метод функций Грина, так как он более всего соответствует концепции усреднения по ансамблю: необходимо вычислять усредненные по ансамблю функции Грина, через которые легко выражается большинство интересующих нас экспериментальных величин. За последнее десятилетие был достигнут большой прогресс в разработке стандартных приближений для вычисления средних по ансамблю значений гриновских функций. Как метод гриновских функций, так и теорема об отрицательных собственных значениях сыграли большую роль в развитии исследований колебательных свойств неупорядоченных твердых тел.

Существуют, грубо говоря, два класса неупорядоченных систем: а) системы с дефектами замещения, ячеечным беспорядком или беспорядком состава, б) системы с беспорядком расположения, топологическим или структурным беспорядком. Сплавы с неупорядоченным составом и смешанные кристаллы, а также кристаллы с примесями замещения принадлежат к первому классу. Стекла, аморфные сплавы и суперионные проводники находятся среди веществ второго класса. В данной главе мы будем иметь дело только с системами, принадлежащими первому классу. Гл. 3 будет посвящена системам второго класса. В этой главе мы рассмотрим также эффект локализации состояний, возникающий из-за отсутствия дальнего порядка.

При рассмотрении элементарных возбуждений в системах с беспорядком замещения с помощью функций Грина наиболее важно так называемое приближение когерентного потенциала (ПКП) [363, 377]. В этом приближении усредненная по ансамблю гриновская функция вычисляется при допущении, что атом помещен в эффективную среду, которая определяется самосогласованно из требования обращения в нуль амплитуды рассеяния (атомами) возбуждений, которые этой средой определяются. ПКП представляет собой вариант теории среднего поля, аналогичной теории молекулярного поля в магнетизме. С помощью ПКП и особенно его модификаций, учитывающих кластеры атомов, в последние годы было достигнуто довольно хорошее согласие с численными и экспериментальными результатами (см. разд. 2.3).

Для ознакомления с деталями читателю следует обратиться к обзорам: [27, 250, 254, 255, 257, 379] – примеси в кристаллах, [428] – ПКП, [37, 110, 408] – численные методы; в частности, приложение метода функций Грина и численных методов к одномерным неупорядоченным системам см. в [424].

### 2.1.2. Численное определение частотного спектра и собственных векторов

Рассмотрим систему с динамической матрицей  $D_{\alpha\alpha'}(l, l') = \Phi_{\alpha\alpha'}(l, l')(M_l M_{l'})^{-1/2}$  (ср. (1.3.10)), где  $\Phi$  – гармонические силовые постоянные, а  $M_l$  – масса  $l$ -го атома. Заметим, что  $D$  – действительная, симметричная матрица и что ее собственные значения, следовательно, действительны. В случае короткодействующего воздействия  $D$  имеет простой вид: все элементы, лежащие дальше определенного расстояния от главной диагонали, равны нулю. Вначале мы рассмотрим задачу вычисления частотного спектра  $D$ . Для этого обозначим через  $\eta(D_1(\omega^2))$  число отрицательных собственных значений матрицы  $D_1(\omega^2) \equiv D - \omega^2 \mathbf{1}$ , которое равно числу собственных значений  $D$ , меньших, чем  $\omega^2$ . Функция распределения квадратов собственных значений  $G(\omega^2)$  (ср. разд. 1.4) может быть легко связана с  $\eta(D_1(\omega^2))$ .

$$\eta(D_1(\omega^2)) = dN \int_0^{\omega^2} d(\omega'^2) G(\omega'^2), \quad (2.1.1)$$

где  $d$  – размерность системы,  $N$  – число атомов в ней. Используя это равенство, можно представить функцию распределения квадратов частот в форме гистограммы. Теорема об отрицательных собственных значениях дает эффективный метод оценки величины  $\eta(D_1(\omega^2))$  для матриц  $D$  большой размерности, появляющихся в динамике решетки

Если матрицу  $D_1(\omega^2)$  разбить таким образом:

$$D_1(\omega^2) = \begin{bmatrix} X_1 & Y_1 \\ Y_1^T & Z_1 \end{bmatrix}, \quad (2.1.2)$$

где  $X_1, Z_1$  – квадратные матрицы, а  $Y_1^T$  обозначает транспонированную матрицу  $Y_1$ , то теорема об отрицательных собственных значениях гласит, что

$$\eta(D_1(\omega^2)) = \eta(X_1) + \eta(D_2(\omega^2)), \quad (2.1.3)$$



где  $D_2(\omega^2)$  выражается через блок  $D_1(\omega^2)$  с помощью равенства

$$D_2(\omega^2) = Z_1 - Y_1^T X_1^{-1} Y_1. \quad (2.1.4)$$

Если  $D_2(\omega^2)$  разбить аналогично  $D_1(\omega^2)$  в (2.1.2) и продолжить эту процедуру далее, окончательно получим

$$\eta(D_1(\omega^2)) = \sum_{i=1}^{dN} \eta(X_i), \quad (2.1.5)$$

где

$$\left. \begin{aligned} D_i(\omega^2) &= \begin{bmatrix} X_i & Y_i \\ Y_i^T & Z_i \end{bmatrix}, \\ D_{i+1}(\omega^2) &= Z_i - Y_i^T X_i^{-1} Y_i. \end{aligned} \right\} \quad (2.1.6)$$

Таким способом  $\eta(D_1(\omega^2))$  для матрицы  $D_1(\omega^2)$  выражается через набор величин  $\eta(X_i)$  для матриц  $X_i$  меньшего порядка, чем  $D_1$ . Для удобства в качестве  $X_i$  обычно используют (11)-элемент матрицы  $D_i(\omega^2)$ , т.е. скалярную величину. Таким образом, число собственных значений действительной симметричной матрицы  $D$ , меньших  $\omega^2$ , просто становится равным числу отрицательных скалярных величин из набора  $\{X_i(\omega^2)\}$ .

Доказательство теоремы об отрицательных собственных значениях основывается на том факте, что число отрицательных собственных значений симметричной матрицы равно числу изменений знака между последовательными главными минорами при условии, что нулевой минор является положительным. Напомним, что главным  $i$ -м минором матрицы  $A$ , называется детерминант, составленный из первых  $i$  строк и столбцов матрицы  $A$ . Чтобы проверить (2.1.5), запишем

$$\begin{bmatrix} X_1 & Y_1 \\ Y_1^T & Z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{1}^{(x)} & 0 \\ Y_1^T X_1^{-1} & \mathbf{1}^{(z)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 & Y_1 \\ 0 & (Z_1 - Y_1^T X_1^{-1} Y_1) \end{bmatrix}, \quad (2.1.7)$$

где полагаем, что  $X_1^{-1}$  не имеет особенностей, и где  $\mathbf{1}^{(x)}$  и  $\mathbf{1}^{(z)}$  — единичные матрицы того же порядка, что и  $X_1$  и  $Z_1$  соответственно. Из структуры первого сомножителя в правой части (2.1.7) следует, что главный минор во втором сомножителе совпадает с главным минором  $D_1(\omega^2)$ . Полагая для простоты  $X_1$  скаляром и учитывая процедуру разбиения (2.1.6), с очевидностью получаем результат (2.1.5). Для более строгого доказательства (2.1.5) отсылаем читателя к работе [110].

Вычисление отдельных собственных векторов нормальных колебаний требует аккуратной оценки соответствующих собственных значений. Такая оценка может быть получена посредством описанного выше метода, использующего то свойство, что  $\eta(D_1(\omega^2))$  изменяется на единицу, когда  $\omega^2$  проходит через точную собственную частоту  $\omega_s^2$ . Начиная с удобного частотного интервала, охватывающего  $\omega_s$ , исследуя изменения  $\eta(D_1(\omega^2))$  и последовательно уменьшая этот интервал вдвое, можно найти величину  $\omega_s$  с необходимой точностью. Пусть  $\omega'$  — вычисленное приближение к собственному значению  $\omega_s$ , собственный вектор которого надо определить. Этот собственный вектор можно определить с помощью метода обратных итераций, который состоит в итерации уравнения

$$(D - \omega'^2 I) \mathbf{v}_k = \tilde{\mathbf{v}}_{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.1.8)$$

Здесь

$$\tilde{\mathbf{v}}_k = \mathbf{v}_k / \max(\mathbf{v}_k), \quad (2.1.9)$$

где  $\max(\mathbf{v}_k)$  означает наибольший по модулю элемент  $\mathbf{v}_k$ . Начальный пробный вектор  $\tilde{\mathbf{v}}_0$  может быть выбран произвольно или интуитивно. Раскладывая  $\tilde{\mathbf{v}}_0$  по истинным собственным векторам  $\mathbf{x}_l$  ( $l = 1, \dots, dN$  матрицы  $D$ )

$$\tilde{\mathbf{v}}_0 = \sum_{l=1}^{dN} b_l \mathbf{x}_l, \quad (2.1.10)$$

с точностью до нормировки после  $k$  итераций мы будем иметь

$$\tilde{\mathbf{v}}_k = \sum_{l=1}^{dN} b_l (\omega_l^2 - \omega'^2)^{-k} \mathbf{x}_l. \quad (2.1.11)$$

Таким образом, если  $\omega$  существенно близок к собственному значению  $\omega_s$ , чем к другим, то компонента  $\mathbf{x}_i$  ( $i \neq s$ ) вектора  $\tilde{\mathbf{v}}_k$  быстро падает с ростом  $k$  и наблюдается быстрая сходимость к  $\mathbf{x}_s$ .

На рис. 2.1 и 2.2 показаны результаты численных расчетов колебательных спектров двухкомпонентной неупорядоченной линейной цепочки с взаимодействием между ближайшими соседями. С точностью до графических погрешностей кривая для 32 000-атомной цепочки (рис. 2.1, а) совпадает с кривой для 250 000-атомной цепочки (рис. 2.1, б), что можно считать хорошей сходимостью к кривой для цепочки с бесконечным числом атомов. Сравнивая эти кривые с соответствующей кривой для 8 000-атомной цепочки, мы видим, что даже

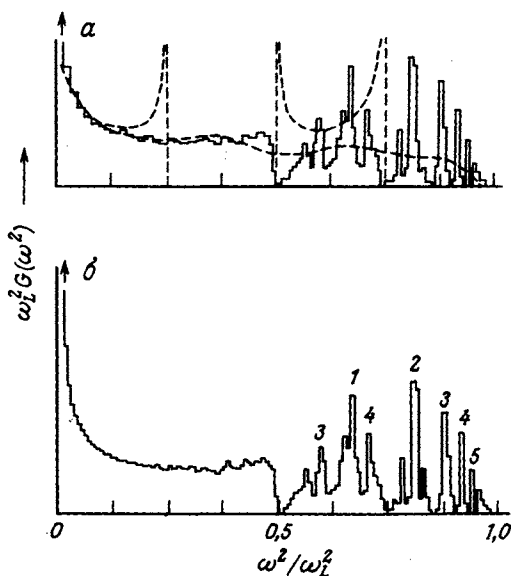
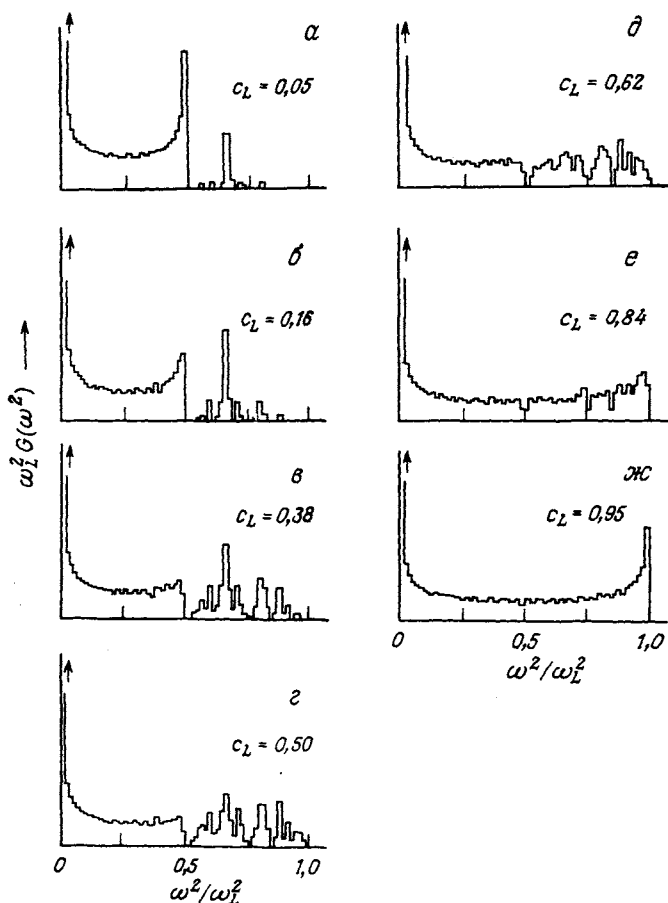


Рис. 2.1. Вычисленный квадратичный частотный спектр для двухкомпонентной цепочки с неупорядоченными массами при одинаковом числе легких и тяжелых атомов. Отношение масс между двумя компонентами равно 2:1, длина цепочки — 32 000 атомов в случае *а* и 250 000 атомов в случае *б*. *а* — разрывной кривой показаны результаты вычислений с помощью метода моментов, пунктирной линией — квадратичный частотный спектр упорядоченной решетки. На рис. *б* обозначены отдельные пики, возникающие из кластеров легких атомов, на которых указаны размеры кластеров.  $\omega_L$  — наибольшая частота решетки, содержащей только легкие атомы (по [110]).

последняя достаточно хорошо воспроизводит все существенные спектральные особенности. На рис. 2.1, *а* мы также изобразили результаты вычисления плотности состояний с помощью метода моментов, которые основываются на первых семи моментах, полученных с помощью (1.4.28) из динамической матрицы  $D$ . Мы видим, что такие вычисления не воспроизводят правильной картины частотного спектра из-за малого количества учтенных многочленов. Из рис. 2.1 и 2.2 видно, что квадратичный частотный спектр неупорядоченной цепочки существенно отличается от простого  $U$ -образного спектра регулярной одноатомной цепочки или от двойного  $U$ -образного спектра регулярной двухатомной цепочки (последний показан для сравнения на рис. 2.1, *а*).



**Рис. 2.2.** Вычисленный квадратичный спектр для двухкомпонентной цепочки с неупорядоченными массами при отношении масс компонентов 2:1 и длиной 8000 атомов.  $c_L$  — означает концентрацию легких атомов. (Согласно [110].)

Рассматривая полученные численно собственные векторы, можно показать, что пики в области больших частот возникают вследствие сильно локализованных колебаний кластеров из одного, двух, трех, ... легких атомов, ограниченных тяжелыми атомами. Соответствующие пики обозначены на рис. 2.1, б цифрами "1", "2", "3", ... . В области низких и средних частот эти колебания оказываются существенно менее локализованными, чем их высокочастотные ветви. Даль-

нейшие численные результаты, в частности, касающиеся проблемы локализации, описаны и обсуждаются в гл. 3.

Другой важный метод в изучении динамики решетки — это метод молекулярной динамики [317, 405]. В этом методе численно решают уравнения движения Ньютона, используя конечное число частиц с периодическими граничными условиями для данного потенциала межатомного взаимодействия. Если предположить, что система является эргодичной, то оценки для средних по микроканоническому ансамблю можно получить с помощью усреднения по времени. Канонический ансамбль можно представить, рассматривая вместо уравнений Ньютона набор уравнений Ланжевена. В этом приближении предполагают, что атомы испытывают столкновения с существенно более легкими частицами, которые представляют собой термостат, определяющий температуру [339, 340]. Метод молекулярной динамики имеет то преимущество, что ангармонизм может быть включен точно. (Приложения метода молекулярной динамики к динамике решетки неупорядоченных систем см., например, в [191].)

Метод уравнения движения также относится к методам молекулярной динамики ([35] и ссылки там). Это очень эффективный метод для изучения гармонических неупорядоченных систем (см. разд. 3.3.1).

### 2.1.3. Функция Грина и теория многократного рассеяния в динамике решетки

Обычно вчитается, что атомы в системах с беспорядком замещения расположены случайно в узлах регулярной решетки, т.е.  $\mathbf{x}(lx) = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(\kappa)$ , где  $\mathbf{x}(l)$  обозначает положение  $l$ -й элементарной ячейки, а  $\mathbf{x}(\kappa)$  — положение  $\kappa$ -го узла внутри ячейки. Гамильтониан такой решетки в гармоническом приближении имеет вид (ср. (1.3.1))

$$H = \sum_{l\alpha} \frac{p_{\alpha}^2(lx)}{2M(lx)} + \frac{1}{2} \sum_{l'\kappa\alpha\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(lx, l'\kappa') u_{\alpha}(lx) u_{\alpha'}(l'\kappa'), \quad (2.1.12)$$

где  $p_{\alpha}(lx)$  и  $u_{\alpha}(lx)$  — декартовы координаты операторов импульса и смещения атома в узле  $(lx)$ , а  $M$  и  $\Phi$  означают массы атомов и силовые постоянные соответственно. Отметим, что, вообще говоря, в системах с беспорядком замещения массы зависят от  $l$ , а  $\Phi$  не является трансляционно инвариантной в отличие от ситуации упорядоченной

системы, описываемой гамильтонианом

$$H^0 = \sum_{l\kappa} \frac{p_{\alpha}^2(l\kappa)}{2M^0(l\kappa)} + \frac{1}{2} \sum_{l'\kappa'\alpha\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^0(l\kappa, l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\alpha'}(l'\kappa') \quad (2.1.13)$$

с массами  $M^0(l\kappa)$  и силовыми постоянными  $\Phi_{\alpha\alpha'}^0(l\kappa, l'\kappa') = \Phi_{\alpha\alpha'}^0(0\kappa, l' - l\kappa')$ .

Для вычисления термодинамических средних физических величин удобно использовать двухвременные зависящие от температуры функции Грина. Большинство этих функций содержат корреляционную функцию смещение – смещение (см. приложение 3)

$$J_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle u_{\alpha}(l\kappa, t) u_{\alpha'}(l'\kappa', 0) \rangle, \quad (2.1.14)$$

где

$$u_{\alpha}(l\kappa, t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} u_{\alpha}(l\kappa) e^{-\frac{i}{\hbar} H t}, \quad (2.1.15)$$

$$\langle \dots \rangle = \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \dots \} / \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \}, \quad \beta = 1/kT. \quad (2.1.16)$$

Как будет показано в дальнейшем, корреляционную функцию смещение – смещение можно легко получить из двухвременной функции Грина смещение – смещение, которая определяется следующим образом:

$$G_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \langle u_{\alpha}(l\kappa, t); u_{\alpha'}(l'\kappa', 0) \rangle \rangle, \quad (2.1.17)$$

где

$$\langle \langle A(t); B(t') \rangle \rangle = \mp \frac{i}{\hbar} \Theta[\pm(t - t')] \langle [A(t), B(t')] \rangle. \quad (2.1.18)$$

Здесь верхний и нижний знаки дают запаздывающую и опережающую функции Грина соответственно, причем  $\Theta(t)$  – функция Хевисайда.  $A$  и  $B$  являются произвольными операторами. Ввиду (2.1.18) частота  $\omega$  в (2.1.17) для запаздывающей (опережающей) функции Грина может быть заменена на комплексную частоту  $z$  с  $\text{Im} z > 0$  ( $\text{Im} z < 0$ ), т.е. запаздывающая (опережающая) функция Грина аналитична в верхней (нижней) полуплоскости комплексной частоты. С помощью этих обеих аналитических частей можно построить новую функцию Грина, которая аналитична во всей комплексной плоскости, за исключением действительной оси. Эта функция Грина связана с корреляционной функцией (2.1.14) посредством спектрального представления

$$G_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', z) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega'}) J_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega')}{z - \omega'}, \quad (2.1.19)$$

что можно показать, используя (2.1.17), (2.1.18), (2.1.14) и свойство

$$\langle A(t) B(t') \rangle = \langle B(t') A(t + i\hbar\beta) \rangle, \quad (2.1.20)$$

которое следует из свойства перестановки под знаком следа

[ $\text{Sp}(ABC) = \text{Sp}(BCA) = \text{Sp}(CAB)$ ]. Из (2.1.19) и с помощью тождества

$$\frac{1}{\omega - \omega' \pm i\varepsilon} = \frac{P}{\omega - \omega'} \mp i\pi\delta(\omega - \omega') \quad (2.1.21)$$

( $P$  означает главное значение,  $\varepsilon \rightarrow +0$ ) можно показать, что корреляционная функция (2.1.14) выражается через скачок функции Грина на действительной оси.

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega + i\varepsilon) - G_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega - i\varepsilon) &= \\ &= -\frac{i}{\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) J_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega) = \\ &= 2i \text{Im} G_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow +0. \end{aligned} \quad (2.1.22)$$

Последняя строчка этого равенства будет доказана позднее (с использованием (2.1.43)).

Дифференцируя равенство (2.1.18) по времени, получаем уравнение движения для функции Грина

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \delta(t - t') \langle[A(t), B(t)]\rangle + \langle\langle[A(t), H]; B(t')\rangle\rangle. \quad (2.1.23)$$

Чтобы получить замкнутое уравнение для функции Грина смещение — смещение, необходимо применить уравнение движения (2.1.23) дважды и учесть соотношения (ср. (1.3.5), (1.3.6))

$$[u_{\alpha}(l\kappa), H] = i\hbar p_{\alpha}(l\kappa)/M(l\kappa) \quad (2.1.24)$$

и

$$[p_{\alpha}(l\kappa), H] = -i\hbar \sum_{l'\kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') u_{\alpha'}(l'\kappa'), \quad (2.1.25)$$

которые можно получить, используя гамильтониан (2.1.12) и коммутационные соотношения (ср. (1.3.7))

$$[u_{\alpha}(l\kappa), p_{\alpha'}(l'\kappa')] = i\hbar \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}, [u_{\alpha}(l\kappa), u_{\alpha'}(l'\kappa')] = [p_{\alpha}(l\kappa), p_{\alpha'}(l'\kappa')] = 0. \quad (2.1.26)$$

Произведя преобразование Фурье по времени получающегося уравне-

ния движения для функции Грина, имеем

$$\sum_{l''\kappa''\alpha''} [M(l\kappa) \omega^2 \delta_{ll''} \delta_{\kappa\kappa''} \delta_{\alpha\alpha''} - \Phi_{\alpha\alpha''}(l\kappa, l''\kappa'')] \times \\ \times G_{\alpha''\alpha'}(l''\kappa'', l'\kappa', \omega) = \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (2.1.27)$$

В матричной записи это уравнение имеет вид

$$[M\omega^2 - \Phi] G(\omega) = 1, \quad (2.1.28)$$

или

$$G^{-1}(\omega) = M\omega^2 - \Phi. \quad (2.1.29)$$

Для гриновской функции идеального кристалла, описываемого гамильтонианом  $H^0$  (2.1.13), справедливо аналогичное уравнение

$$(G^0(\omega))^{-1} = M^0\omega^2 - \Phi^0. \quad (2.1.30)$$

Вводя матрицу возмущения

$$V(\omega) = (M^0 - M)\omega^2 + \Phi - \Phi^0, \quad (2.1.31)$$

которую удобно записать покомпонентно в виде

$$V_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega) = M^0(\kappa) \omega^2 \epsilon(l\kappa) \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'} + \Delta\Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa'), \quad (2.1.32)$$

где

$$\epsilon(l\kappa) = (M^0(\kappa) - M(l\kappa))/M^0(\kappa) \quad (2.1.33)$$

и

$$\Delta\Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') = \Phi_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa') - \Phi_{\alpha\alpha'}^0(l\kappa, l'\kappa'), \quad (2.1.34)$$

мы получаем из (2.1.29) – (2.1.31) следующее уравнение Дайсона, связывающее  $G$  и  $G^0$ :

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega) V(\omega) G(\omega). \quad (2.1.35)$$

Для вывода спектрального представления функции  $G$  перепишем (2.1.28) в виде

$$[1\omega^2 - D] M^{1/2} G M^{1/2} = 1, \quad (2.1.36)$$

где  $D$  – динамическая матрица (см. уравнение (1.3.10))

$$D = M^{-1/2} \Phi M^{-1/2}, \quad (2.1.37)$$

которую можно диагонализировать с помощью унитарной матрицы,  $s$ -я строка которой дается величиной  $B_{\alpha}^{(s)}(l\kappa)$ , являющейся собственным вектором матрицы  $D$  (см. разд. 1.3). Используя эту унитарную матрицу, легко получить из (2.1.36) следующее спектральное представление:



$$G_{\alpha\alpha'}(lx, l'x', \omega) = \frac{1}{\sqrt{M(lx) M(l'x')}} \sum_s \frac{B_\alpha^{(s)}(lx) B_{\alpha'}^{(s)}(l'x')}{\omega^2 - \omega_s^2}, \quad (2.1.38)$$

где, как и в разд. 1.3, полагается, что собственные векторы матрицы  $D$  действительны, а  $\omega_s^2$  означает  $s$ -е собственное значение  $D$ . Аналогично получаем спектральное представление для  $G^0$ . Заметим, что строчка  $(\mathbf{k}j)$  ( $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $j$  – индекс ветви) унитарной матрицы, диагонализующей динамическую матрицу идеального кристалла  $D^0$ , дается величиной  $\frac{1}{\sqrt{N}} e_\alpha(x | \mathbf{k}j) \exp(i \mathbf{k} x(l))$  (см. (1.3.31),

(1.3.41)), которая является  $(\mathbf{k}j)$ -м собственным вектором матрицы  $D^0$ . Таким образом, мы получаем

$$G_{\alpha\alpha'}^0(lx, l'x', \omega) = \frac{1}{\sqrt{M^0(x) M^0(x')}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}j} \frac{e_\alpha(x | \mathbf{k}j) e_{\alpha'}^*(x' | \mathbf{k}j)}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}(x(l) - x(l'))}, \quad (2.1.39)$$

где  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  есть  $(\mathbf{k}j)$ -е собственное значение  $D^0$ .

Согласно рецепту, указанному выше, запаздывающие функции Грина  $G$  и  $G^0$  получаются заменой в (2.1.38) и (2.1.39) соответственно величины  $\omega$  на  $\omega + i\epsilon$  ( $\epsilon \rightarrow +0$ ). Как будет видно из окончательных выражений, собственные частоты соответствуют полюсам запаздывающей функции Грина, лежащим в нижней полуплоскости комплексной частоты вблизи действительной оси.

Плотность состояний фононов в идеальном кристалле дается выражением (см. (1.4.11), (1.4.13), (1.4.15))

$$g^0(\omega) = \frac{2\omega}{3r\pi N} \sum_{\mathbf{k}j} \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})) \quad (\omega > 0). \quad (2.1.40)$$

Учитывая (1.3.44) и (2.1.21), из (2.1.39) и (2.1.40) получаем

$$\begin{aligned} g^0(\omega) &= -\frac{2\omega}{3r\pi N} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} (M^0)^{1/2} G^0(\omega + i\epsilon) (M^0)^{1/2} = \\ &= -\frac{2\omega}{3r\pi N} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} M^0 G^0(\omega + i\epsilon), \quad \epsilon \rightarrow +0. \end{aligned} \quad (2.1.41)$$

Совершенно аналогично из (2.1.38) вычисляется плотность состояний фононов неупорядоченного кристалла:

$$\begin{aligned} g(\omega) &= -\frac{2\omega}{3r\pi N} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} M^{1/2} G(\omega + i\epsilon) M^{1/2} = \\ &= -\frac{2\omega}{3r\pi N} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} M G(\omega + i\epsilon), \quad \epsilon \rightarrow +0. \end{aligned} \quad (2.1.42)$$

Таким образом, если масса изменяется от узла к узлу, плотность состояний фононов выражается не непосредственно через  $\mathbf{G}$  или  $\mathbf{G}^0$ , а через мнимую часть среднего значения функции Грина с массовым весом.

Ниже мы рассмотрим некоторые общие свойства функций Грина смещение – смещение.

Так как оператор смещения – четная функция относительно обращения времени, корреляционная функция смещение – смещение  $\mathbf{J}(\omega)$  (2.1.14) есть действительная величина. Тогда из (2.1.19) получаем

$$\mathbf{G}^*(\omega + i\varepsilon) = \mathbf{G}(\omega - i\varepsilon), \quad (2.1.43)$$

откуда и следует, что скачок функции Грина на действительной оси (2.1.22) равен  $2i\text{Im } \mathbf{G}(\omega + i\varepsilon)$ .

Заменяя в (2.1.19)  $z$  на  $\omega \pm i\varepsilon$ , учитывая (2.1.21) и тот факт, что  $\mathbf{J}(\omega)$  является действительной величиной, мы получаем следующее соотношение (соотношение Крамерса – Кронига) между действительной и мнимой частями функции Грина:

$$\left. \begin{aligned} \text{Re } \mathbf{G}(\omega) &= \pm \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im } \mathbf{G}(\omega')}{\omega' - \omega} = \\ &= \pm \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \text{Im } \mathbf{G}(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2}, \end{aligned} \right\} \quad (2.1.44)$$

где верхний знак соответствует запаздывающей, а нижний – опережающей функциям Грина. Последняя строчка (2.1.44) получена с использованием равенства

$$\mathbf{J}(-\omega) = e^{-\hbar\omega\beta} \mathbf{J}(\omega), \quad (2.1.45)$$

которое справедливо для действительной величины  $\mathbf{J}(\omega)$ .

Можно показать, что функция Грина  $\mathbf{G}$  удовлетворяет следующему правилу сумм, которое используется при оптических исследованиях:

$$\left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} d\omega \omega \text{Im } \mathbf{G}(\omega) M = \mp 1; \quad (2.1.46)$$

здесь верхний знак также соответствует запаздывающей, а нижний – опережающей функциям Грина. Это правило сумм можно вывести, ис-

пользуя либо (2.1.38), либо (2.1.17) (интегрируя последнее уравнение по времени по частям). С помощью последнего метода можно показать, что это правило сумм справедливо и для ангармонических систем, так как при выводе используется лишь кинетическая часть гамильтониана. Заметим, что при выводе (2.1.46) учитывалось, что  $\text{Im}G(\omega)$  – нечетная функция  $\omega$ , что следует из (2.1.45).

Как было указано выше, собственные частоты колебаний решетки определяются соответственно полюсами функций Грина  $G$  или нулями  $\det |G^{-1}|$ . Если нас интересует только влияние дефектов (беспорядка) на собственные частоты, необходимо решить уравнение

$$\Delta(\omega) \equiv \det |1 - G^0(\omega) V| = 0, \quad (2.1.47)$$

где  $G^0$  – функция Грина упорядоченной системы, а  $V$  – матрица возмущения (2.1.31). Чтобы получить это, перепишем (2.1.35) в виде

$$G^{-1} = (G^0)^{-1} [1 - G^0 V]. \quad (2.1.48)$$

Из этого равенства, а также из (2.1.29), (2.1.30), (2.1.37) и (2.1.47), находим

$$\begin{aligned} \Delta(\omega) &= \frac{\det |G^{-1}|}{\det |(G^0)^{-1}|} = \frac{\det |M^{1/2}(\omega^2 \mathbf{1} - \mathbf{D}) M^{1/2}|}{\det |(M^0)^{1/2} (\omega^2 \mathbf{1} - \mathbf{D}^0) (M^0)^{1/2}|} = \\ &= \frac{\det |M|}{\det |M^0|} \prod_s \frac{\omega^2 - \omega_s^2}{\omega^2 - (\omega_s^0)^2}, \end{aligned} \quad (2.1.49)$$

где  $\omega_s$  и  $\omega_s^0$  обозначают собственные частоты кристалла соответственно при наличии беспорядка и при его отсутствии. Из (2.1.49) видно, что нормальные колебания, на которые неупорядоченность не влияет, сокращаются в числителе и знаменателе этого выражения. Вклад в нули детерминанта  $\Delta(\omega)$  вносят только те моды, на которые беспорядок влияет. Порядок  $\Delta(\omega)$  определяется размерностью матрицы  $V$ . В ряде случаев эта размерность мала, например в случае одиночного дефекта, особенно при неизменных силовых постоянных. Вычисление собственной частоты с помощью (2.1.47) становится тогда относительно простой задачей.

Введем теперь  $t$ -матрицу  $T$  посредством равенства

$$G(\omega) = G^0(\omega) + G^0(\omega) T(\omega) G^0(\omega). \quad (2.1.50)$$

Если мы выразим  $T$  через  $V$  с помощью (2.1.35) и (2.1.50),

$$T = V[1 - G^0 V]^{-1}, \quad (2.1.51)$$

и сравним (2.1.51) с (2.1.48), то увидим, что полюса  $T$  определяют собственные частоты, изменяющиеся под влиянием неупорядоченности.

Вычислим  $T$ , используя теорию многократного рассеяния (см. [402]). Чтобы сделать это, предположим, что матрица  $V$  может быть разбита на сумму отдельных матриц

$$V = \sum_i V^i, \quad (2.1.52)$$

где  $V^i$  означает искажение, вызванное узлом  $(l_i, \kappa_i)$ . Это разбиение будет детально обсуждаться ниже. Согласно (2.1.50), можно считать, что  $t$ -матрица  $T$  описывает рассеяние невозмущенного колебания, определяемого функцией  $G^0$ , на дефектах решетки, влияние которых представляется возмущением  $V$ , так что в результате получается искаженное колебание  $G$ . Если  $V$  представить в виде (2.1.52), то с помощью (2.1.51) получим

$$T = [1 + TG^0] V = \sum_i [1 + TG^0] V^i \equiv \sum_i T^i. \quad (2.1.53)$$

Таким образом в этом случае  $T$  представляет собой сумму вкладов, которые можно приписать отдельным дефектам. Заменяя в последнем тождестве (2.1.53)  $T$  на  $\sum_i T^i$ , вклад  $i$ -го дефекта  $T^i$  можно записать в виде

$$T^i = \left[ 1 + \sum_{i' (\neq i)} T^{i'} G^0 \right] t^i, \quad (2.1.54)$$

где

$$t^i = V^i [1 - G^0 V^i]^{-1}. \quad (2.1.55)$$

Выражение в скобках в равенстве (2.1.54) описывает, как на колебание, создаваемое  $i$ -м дефектом, влияют все примеси, кроме него самого.  $t$ -Матрица  $t^i$  описывает полную амплитуду рассеяния  $i$ -м дефектом.

Как указывалось выше, в случае неупорядоченных систем мы рассматриваем среднее по ансамблю  $\langle G \rangle$  от функции Грина  $G$ . Согласно (2.1.50), это эквивалентно вычислению среднего значения  $t$ -матрицы  $\langle T \rangle$ , так как  $G^0$  по определению не зависит от процедуры усреднения. Поэтому

$$\langle G \rangle = G^0 + G^0 \langle T \rangle G^0. \quad (2.1.56)$$

Далее, вычисление  $\langle T \rangle$  с учетом (2.1.53) с необходимостью требует вычисления  $\langle T^i \rangle$ , так как

$$\langle T \rangle = \sum_i \langle T^i \rangle. \quad (2.1.57)$$

Усредняя равенство (2.1.54) получаем,

$$\begin{aligned} \langle T^i \rangle &= \left\langle \left[ 1 + \sum_{i'(\neq i)} T^{i'} G^0 \right] t^i \right\rangle = \\ &= \left[ 1 + \sum_{i'(\neq i)} \langle T^{i'} \rangle G^0 \right] \langle t^i \rangle + \left\langle \sum_{i'(\neq i)} (T^{i'} - \langle T^{i'} \rangle) t^i \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.1.58)$$

Первое слагаемое в последней строке (2.1.58) описывает рассеяние падающей усредненной волны атомом с усредненной атомной  $t$ -матрицей. Второе слагаемое описывает корреляцию между флуктуациями падающей волны и атомной  $t$ -матрицы.

Определим теперь собственную энергию  $\Sigma$  с помощью равенства

$$\langle G \rangle = G^0 + G^0 \Sigma \langle G \rangle. \quad (2.1.59)$$

Величина  $\Sigma$  трансляционно инвариантна. Она, вообще говоря, комплексна и зависит от частоты. Эта величина играет роль дополнительной эффективной массы или силовой постоянной в усредненной системе. Знание  $\Sigma$  позволяет с помощью (2.1.59) легко получить усредненную функцию Грина  $\langle G \rangle$ . Используя (2.1.56) и (2.1.59), приходим к следующему соотношению между  $\Sigma$  и  $\langle T \rangle$ :

$$\Sigma = [1 + \langle T \rangle G^0]^{-1} \langle T \rangle. \quad (2.1.60)$$

Довольно простое приближение при вычислении  $\langle T \rangle$  состоит в полном пренебрежении корреляционным слагаемым в последней строке равенства (2.1.58). Это так называемое одноузельное приближение ОУП). Используя это приближение, из (2.1.58) и (2.1.57) получаем

$$\langle T \rangle = [1 + \langle T \rangle G^0] \sum_i \langle t^i \rangle [1 + G^0 \langle t^i \rangle]^{-1}. \quad (2.1.61)$$

Подставляя (2.1.61) в (2.1.60), мы приходим к следующему выражению для  $\Sigma$  в ОУП:

$$\Sigma = \sum_i \langle t^i \rangle [1 + G^0 \langle t^i \rangle]^{-1}. \quad (2.1.62)$$

Полученное выражение мы обсудим несколько позже.

Возвратимся теперь к разбиению матрицы возмущения (2.1.52). Рассмотрим вначале кубическую систему, в которой не упорядочена только масса. В этом случае  $V^i$  в (2.1.52) имеет вид

$$V_{\alpha\alpha'}^{(i)(\kappa)}(l\kappa, l'\kappa', \omega) = M^0(\kappa) \epsilon(l\kappa) \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (2.1.63)$$

где  $\epsilon(l\kappa)$  определяется из (2.1.33).

Удобно переписать  $\epsilon(l\kappa)$  как

$$\epsilon(l\kappa) = \sum_j \eta_{(l\kappa)}^j \epsilon^j(\kappa), \quad (2.1.64)$$

где

$$\epsilon^j(\kappa) = (M^0(\kappa) - M^j)/M^0(\kappa) \quad (2.1.65)$$

и

$$\eta_L^j = \begin{cases} 1, & \text{если атом сорта } j \text{ расположен в узле } L = (l\kappa), \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (2.1.66)$$

Здесь  $M^j$  — масса атома сорта  $j$ ,  $\eta_L^j$  — число заполнения узла  $L$ .

Числа заполнения обладают такими свойствами:

$$\eta_L^j \eta_L^{j'} = \eta_L^j \delta_{jj'}, \quad \sum_j \eta_L^j = 1, \quad \sum_l \eta_{(l\kappa)}^j = c_\kappa^j N, \quad (2.1.67)$$

где  $c_\kappa^j$  обозначают концентрацию атомов в  $\kappa$ -й подрешетке, а  $N$  — число атомов в подрешетке. Полагается, что  $N$  не зависит от  $\kappa$ . Усреднение по конфигурационному пространству влияет на числа заполнения, так как они содержат в себе все статистические свойства атомов.

Таким образом, результат процесса усреднения содержит среднее вида  $\langle \eta_L^j \rangle$ ,  $\langle \eta_L^j \eta_L^{j'} \rangle$ ,  $\langle \eta_L^j \eta_L^{j'} \eta_L^{j''} \rangle$  и т.д., которые характеризуют вероятности заполнения одного, двух, трех и т.д. узлов решетки (при условии, что в последних выражениях индексы узла попарно различны). Эти величины представляют собой соответственно одно-, двух-, трехчастичные корреляционные функции, которые, по крайней мере в принципе, могут быть получены из экспериментальных результатов. В частности, мы имеем

$$\langle \eta_L^j \rangle = c_\kappa^j, \quad (2.1.68)$$

а двухчастичную корреляционную функцию можно определить из экспериментов по рассеянию нейтронов, электронов и рентгеновских лучей. В конце данного раздела мы сделаем несколько дополнительных замечаний о свойствах средних значений чисел заполнения.

Подставляя (2.1.61) в (2.1.63), получаем

$$V^{(l\kappa)} = \sum_j \eta_{(l\kappa)}^j V^{j(l\kappa)}, \quad (2.1.69)$$

где

$$V_{\alpha\alpha'}^{j(l\kappa)(l'\kappa', \omega)} = M^0(\kappa) \epsilon^j(\kappa) \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (2.1.70)$$

Раскладывая формально обратную матрицу (2.1.55) по степеням  $G^0 V^j$  и используя (2.1.69) и (2.1.70), приходим к атомной  $t$ -матрице

$$t^{(l, \kappa)} = \sum_j \eta_{(l, \kappa)}^j t^{j(l, \kappa)}, \quad (2.1.71)$$

где

$$t_{\alpha\alpha'}^{j(l, \kappa)}(l, l', \kappa, \omega) = \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'} t^j(\kappa, \omega); \quad (2.1.72)$$

здесь

$$t^j(\kappa, \omega) = \frac{M^0(\kappa) \epsilon^j(\kappa) \omega^2}{1 - M^0(\kappa) \epsilon^j(\kappa) \omega^2 G^0(\kappa, \omega)}, \quad (2.1.73)$$

где

$$G^0(\kappa, \omega) \equiv G_{\alpha\alpha}^0(0\kappa, 0\kappa, \omega). \quad (2.1.74)$$

Отметим, что симметрия кубической структуры приводит к тому, что  $G_{\alpha\alpha}^0(0\kappa, 0\kappa, \omega) = \delta_{\alpha\alpha'} G^0(\kappa, \omega)$ . Усреднив равенство (2.1.71) и используя (2.1.68), мы получаем усредненную атомную  $t$ -матрицу

$$\langle t^{(l, \kappa)} \rangle = \sum_j c_{\kappa}^j t^{j(l, \kappa)}. \quad (2.1.75)$$

Следовательно, согласно (2.1.62), (2.1.75), (2.1.72) и (2.1.73), для системы с неупорядоченной массой в ОУП выражение для собственной энергии имеет вид

$$\Sigma_{\alpha\alpha'}(l, l', \kappa, \omega) = \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'} \Sigma(\kappa, \omega), \quad (2.1.76)$$

где

$$\Sigma(\kappa, \omega) = \sum_j c_{\kappa}^j t^j(\kappa, \omega) / \left[ 1 + G^0(\kappa, \omega) \sum_j c_{\kappa}^j t^j(\kappa, \omega) \right]. \quad (2.1.77)$$

При наличии изменений силовых постоянных ситуация становится более сложной, чем для случая чисто неупорядоченной массы. В этом случае вследствие трансляционной инвариантности, т.е. вследствие соотношения (см. (1.2.7))

$$\sum_{l', \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'}(l, l', \kappa') = 0, \quad (2.1.78)$$

изменение недиагональных силовых постоянных (недиагональный беспорядок) сопровождается изменением в членах матрицы возмущений, диагональных по индексам узла (диагональный беспорядок). Следовательно, разбиение (2.1.52) матрицы возмущений, вообще говоря, справедливо лишь при концентрации дефектов, достаточно низкой для того, чтобы диагональные вклады в  $V$  в неискаженных узлах, возникающие вследствие (2.1.78), связаны только с одиночным дефектом. Другими

словами, мы должны потребовать, чтобы области влияния дефектов, т.е. области атомов, на которые действуют примеси, расположенные вокруг этих реальных примесей, не должны пересекаться. Более того, как будет показано ниже, разбиение матрицы (2.1.52) также справедливо для любых систем, силовые постоянные которых связаны линейным соотношением [ 270 ].

В качестве примера таких систем рассмотрим одноатомный сплав АВ с силовыми постоянными

$$\Phi^{AB}(l) = \frac{1}{2} [\Phi^{AA}(l) + \Phi^{BB}(l)]. \quad (2.1.79)$$

Здесь  $\Phi^{AB}(l)$  обозначает матрицу силовых постоянных между атомом А в узле  $l$  и атомом В в узле  $l'$ . Силовые постоянные сплава отличаются от величин в неискаженном кристалле (кристалл типа А) на величину (см. (2.1.34))

$$\Delta\Phi(l) = \frac{1}{2} [\Phi^{BB}(l) - \Phi^{AA}(l)] \times \begin{cases} 1, & \text{если атом В находится в узлах } l \text{ или } l', \\ 2, & \text{если атом В находится в узлах } l \text{ и } l'. \end{cases} \quad (2.1.80)$$

Следовательно, мы можем записать

$$\Delta\Phi(l) = \sum_{li} \eta_i^j \Delta\Phi^{j(i)}(l), \quad (2.1.81)$$

где  $j = A, B$ , а

$$\Delta\Phi^{j(i)}(l) = \frac{1}{2} [\Phi^{BB}(l) - \Phi^{AA}(l)] [\delta_{li} + \delta_{l'i}] \delta_{jB}. \quad (2.1.82)$$

Соответствующие силовые постоянные, диагональные по индексам узлов, изменяются, что следует из (2.1.78) и (2.1.80). Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим одиночный атом типа В, помещенный в окружение атомов А. Учитывая изменение силовых постоянных только между ближайшими соседями, мы получаем

$$\Delta\Phi(l') = -\Delta\Phi(l) = -\frac{1}{2} [\Phi^{BB}(l) - \Phi^{AA}(l)], \quad (2.1.83)$$

$$\Delta\Phi(l) = -\sum_{l'} \Delta\Phi(l'), \quad (2.1.84)$$

где  $l$  означает узел атома В, а  $l'$  — ближайшие соседние к  $l$  узлы. Отметим, что эти изменения, диагональные по индексам узла, проис-



ходят во всей области влияния дефекта, а не только на примесном узле.

Рассматривая также беспорядок масс в рассматриваемом сплаве АВ, можно записать вклад в матрицу  $V$  узла  $l_i$  в виде

$$V^{(l_i)} = \sum_j \eta_{l_i}^j V^{j(l_i)}, \quad (2.1.85)$$

где

$$V_{\alpha\alpha'}^{j(l_i)}(l', \omega) = \left\{ M_A \omega^2 \epsilon^B \delta_{l_i l'} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{1}{2} [\Phi_{\alpha\alpha'}^{BB}(l') - \Phi_{\alpha\alpha'}^{AA}(l')] [\delta_{l_i l'} + \delta_{l' l_i}] \right\} \delta_{jB}. \quad (2.1.86)$$

Мы также можем записать

$$V_{\alpha\alpha'}^{j(l_i)}(l', \omega) = \sum_{ss'} V_{\alpha\alpha'}^{j(0)}(ss', \omega) \delta_{l_i, s+l_i} \delta_{l', s'+l_i}. \quad (2.1.87)$$

Здесь  $s$  и  $s'$  означают узлы области влияния дефекта вокруг примеси в узле  $0$ , т.е.  $s$  и  $s'$  — индексы узлов, определенные относительно  $l_i$ . Используя (2.1.55) и (2.1.87), можно также выразить атомную  $l$ -матрицу узла  $l_i$  через  $t$ -матрицу узла  $0$ :

$$t^{(l_i)} = \sum_j \eta_{l_i}^j t^{j(l_i)}, \quad (2.1.88)$$

где

$$t_{\alpha\alpha'}^{j(l_i)}(l', \omega) = \sum_{ss'} t_{\alpha\alpha'}^{j(0)}(ss', \omega) \delta_{l_i, s+l_i} \delta_{l', s'+l_i}, \quad (2.1.89)$$

$$t_{\alpha\alpha'}^{j(0)}(ss', \omega) = \sum_{s''\alpha''} V_{\alpha\alpha'}^{j(0)}(ss'', \omega) X_{\alpha''}^{-1j}(s''s', \omega), \quad (2.1.90)$$

$$X_{\alpha\alpha'}^j(ss', \omega) = \delta_{ss'} \delta_{\alpha\alpha'} - \sum_{s''\alpha''} G_{\alpha\alpha''}^0(ss'', \omega) V_{\alpha''\alpha}^{j(0)}(s''s', \omega). \quad (2.1.91)$$

Таким образом,  $t^{l_i}$  является матрицей, порядок которой определяется размерами области влияния дефекта.

Усредняя уравнение (2.1.88), мы получаем усредненную атомную  $t$ -матрицу

$$\langle t^{(l_i)} \rangle = \sum_j c^j t^{j(l_i)}. \quad (2.1.92)$$

Если подставить (2.1.92) в (2.1.62) и учесть (2.1.89), то выражение собственной энергии в ОУП для рассматриваемой системы будет иметь вид

$$\Sigma_{\alpha\alpha'}(l', \omega) = \sum_{l_i} \sum_{ss'} \delta_{l_i, s+l_i} \delta_{l', s'+l_i} K_{\alpha\alpha'}(ss', \omega), \quad (2.1.93)$$

где

$$K = \sum_j c^j t^{j(0)} [1 + G^0 \sum_j c^j t^{j(0)}]^{-1}. \quad (2.1.94)$$

В (2.1.94) все матрицы действуют на пространстве дефекта. Уравнение (2.1.93) показывает, что  $\Sigma$  распадается на пересекающийся набор матриц локальной собственной энергии  $K$ , размерность которых определяется размером области влияния дефекта. Учитывая (2.1.86), мы из (2.1.94), (2.1.90) и (2.1.91) получаем выражения для матрицы локальной собственной энергии сплава АВ

$$K = cV[1 - (1 - c)G^0V]^{-1}; \quad (2.1.95)$$

здесь  $c = c^B$  и  $V = V^B(0)$ .

В заключение раздела рассмотрим средние значения от произведений чисел заполнения.

Если система полностью разупорядочена, вероятности заполнения различных узлов решетки полностью независимы друг от друга, и, таким образом, мы имеем

$$\left. \begin{aligned} \langle \eta_L^i \eta_{L'}^{i'} \rangle &= c_x^i c_x^{i'} \quad (L \neq L'; L \equiv (l, \kappa)), \\ \langle \eta_L^i \eta_{L'}^{i'} \eta_{L''}^{i''} \rangle &= c_x^i c_x^{i'} c_x^{i''} \quad (L, L', L'' \text{ попарно различны и т.д.}) \end{aligned} \right\} \quad (2.1.96)$$

В этом случае расположение атомов полностью характеризуется концентрацией различных сортов атомов.

Если система частично упорядочена, мы можем записать следующее:

$$\left. \begin{aligned} \langle \eta_L^i \eta_{L'}^{i'} \rangle &= c_x^i c_x^{i'} + \alpha_{LL'}^{ii'}, \\ \langle \eta_L^i \eta_{L'}^{i'} \eta_{L''}^{i''} \rangle &= c_x^i c_x^{i'} c_x^{i''} + \alpha_{LL'L''}^{ii'i''} \text{ и т.д.} \end{aligned} \right\} \quad (2.1.97)$$

Здесь  $\alpha$  — параметры, описывающие упорядоченность. Эти параметры не являются независимыми, так как они удовлетворяют правилам суммирования вытекающим из второго равенства (2.1.67):

$$\left. \begin{aligned} \sum_j \alpha_{LL'}^{jj'} &= \sum_j \alpha_{LL'}^{jj'} = 0, \\ \sum_j \alpha_{LL'L''}^{jj'j''} &= \alpha_{L'L''}^{jj''} \text{ (и аналогичные выражения для сумм} \\ &\text{по } j \text{ и } j') \text{ и т.д.} \end{aligned} \right\} \quad (2.1.98)$$

Рассмотрим, например, двухчастичную корреляционную функцию в одноатомном сплаве АВ. В этом случае обычно пишут

$$\alpha_{LL'}^{jj'} = c^A c^B z^j z^{j'} \alpha_{l-l'}, \quad (2.1.99)$$

где  $z^A = -1$ ,  $z^B = 1$  и  $\alpha_{l-l'}$  — так называемые параметры Уоррена, которые зависят только от расстояния между атомами. Так как  $\langle \eta_l^j \eta_{l'}^{j'} \rangle = 0$ , мы имеем

$$-c^B/c^A \leq \alpha_{l-l'} \leq 1 \quad (c^B \leq c^A). \quad (2.1.100)$$

Положительность параметров Уоррена для ближайших соседей означает, что в системе существует тенденция претерпеть фазовое расслоение на кристаллы А и В, так как в качестве ближайших соседей предпочтительнее атомы того же сорта. С другой стороны, отрицательность параметров Уоррена для ближайших соседей означает, что существует тенденция к образованию кристалла АВ: в качестве ближайших соседей предпочтительнее различные атомы. Если  $\alpha_{l-l'}$  обращается в нуль с увеличением расстояния между атомами, дальний порядок отсутствует. При наличии дальнего порядка  $\alpha_{l-l'}$  меняется периодически с изменением  $|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')|$ .

Мы заключаем этот раздел рассмотрением некоторых общих свойств (известных как свойства Херглотца), справедливых для усредненной функции Грина и собственной энергии как функций комплексной частоты  $z$ . Из (2.1.28) мы получаем

$$[M(z^*)^2 - \Phi] G(z^*) = 1 \quad (2.1.101)$$

и

$$[M(z^*)^2 - \Phi] G^+(z) = 1, \quad (2.1.102)$$

где  $G^+$  — матрица, эрмитово сопряженная к  $G$ . Сравнивая (2.1.101) и (2.1.102), находим

$$G(z^*) = G^+(z), \quad (2.1.103)$$

что справедливо также для функции Грина, усредненной по конфигурационному пространству:

$$\langle G(z^*) \rangle = \langle G(z) \rangle^+. \quad (2.1.104)$$

Из (2.1.59) получаем

$$[(G^0(z^*))^{-1} - \Sigma(z^*)] \langle G(z^*) \rangle = 1 \quad (2.1.105)$$

и

$$[[G^0(z)^{-1}]^+ - \Sigma^+(z)] \langle G(z) \rangle^+ = 1. \quad (2.1.106)$$

Перепишывая (2.1.106) с помощью (2.1.103) и (2.1.104) и сравнивая получающееся равенство с (2.1.105), мы находим, что

$$\Sigma(z^*) = \Sigma^+(z). \quad (2.1.107)$$

Свойства (2.1.103) и (2.1.107) называются условиями действительности.

Другим важным свойством является то, что  $\text{Im}G$  и  $\text{Im}\Sigma$  отрицательно определены, когда  $\text{Im}z^2 > 0$ . Заметим, что оператор  $A$  положительно определен, если  $\langle \psi | A | \psi \rangle > 0$  для любого состояния  $|\psi\rangle$  в гильбертовом пространстве.  $\text{Im}A$  означает антиэрмитову часть (или "мнимую часть")  $A$ :

$$\text{Im}A = (A - A^+)/2i. \quad (2.1.108)$$

С помощью (2.1.108), (2.1.101) и (2.1.102) находим, что

$$\text{Im}G = -G^+MG \text{Im}z^2, \quad (2.1.109)$$

а усредняя это уравнение, получаем

$$\text{Im}\langle G \rangle = -\langle G^+MG \rangle \text{Im}z^2. \quad (2.1.110)$$

Следовательно, когда  $\text{Im}z^2 > 0$ ,  $\text{Im}G$  и  $\text{Im}\langle G \rangle$  отрицательно определены. Это так называемое свойство определенности гарантирует положительность плотности состояний (см. (2.1.42)). Оно может быть также доказано и для  $\Sigma(z)$  (см. [123]).

Далее,  $\langle G(z) \rangle$  и  $\Sigma(z)$  аналитичны везде, за исключением действительной оси  $z$  (свойство аналитичности), и для них справедливо, что

$$\langle G(z) \rangle \sim \frac{1}{z^2} \mathbf{1} \quad (|z| \rightarrow \infty) \quad (2.1.111)$$

и

$$\frac{\Sigma(z)}{z^2} \sim 0 \quad (|z| \rightarrow \infty); \quad (2.1.112)$$

последнее обычно называют граничными условиями.

Нарушение свойств Херглота в некоторых приближениях для вычисления  $\langle G \rangle$  приводит к нефизическому поведению плотности состояний (см. разд. 2.3.4).

## 2.2. Локализованные и резонансные моды в системе с низкой концентрацией дефектов

### 2.2.1. Приближение изолированных дефектов

Если концентрация дефектов достаточно низка, то они не взаимодействуют друг с другом. В этом случае мы можем ожидать, что все динамические свойства могут быть корректно описаны с помощью разложения интересующих нас величин в ряд по степеням концентрации

дефектов. Оборвав это разложение на члене, линейном по концентрации дефектов, мы сведем динамическую задачу к задаче о поведении изолированных дефектов. Чтобы увидеть это, рассмотрим  $t$ -матрицу и собственную энергию в пределе низкой концентрации.

Так как при очень низкой концентрации дефектов взаимодействие между дефектами пренебрежимо мало, мы можем исходить из усредненной  $t$ -матрицы  $\langle T \rangle$  в одноузельном приближении (2.1.61). Благодаря тому, что усредненные атомные  $t$ -матрицы  $\langle t^i \rangle$  пропорциональны концентрации дефектов (см. (2.1.75), (2.1.92)), из (2.1.61) можно легко увидеть, что  $\langle T \rangle$  равна

$$\langle T \rangle = c \sum_i t^{d(i)} + O(c^2). \quad (2.2.1)$$

Здесь мы для простоты положили, что в кристалле существует только один вид дефектов (с концентрацией  $c$ ),  $t^{d(i)}$  обозначает атомную  $t$ -матрицу дефекта в узле  $i$  (см. (2.1.72), (2.1.89)). Сумма в (2.2.1) берется по всем узлам решетки.

В предыдущем разделе было показано, что полюса  $\langle T \rangle$  определяют частоты колебаний, на которые воздействуют примеси. Из (2.2.1) видно, что в линейном по  $c$  приближении полюса  $\langle T \rangle$  совпадают с полюсами  $t^{d(i)}$ . Следовательно, в этом приближении частоты, зависящие от дефектов, могут быть определены при исследовании динамики изолированных дефектов.

Различные экспериментальные результаты могут быть выражены через корреляционную функцию смещение – смещение и, таким образом, с помощью (2.1.22) – через мнимую часть функции Грина смещение – смещение (см. приложение 3, а также ниже). При малой концентрации дефектов вклад, вносимый дефектами в такую величину, становится пропорциональным мнимой части собственной энергии (например, в сечение инфракрасного поглощения, комбинационного и нейтронного рассеяния). Согласно (2.1.62), в линейном по  $c$  приближении величина  $\Sigma$  имеет вид

$$\Sigma = c \sum_i t^{d(i)}. \quad (2.2.2)$$

Следовательно, при низкой концентрации дефектов вычисление такой величины можно свести к вычислению соответствующей величины для системы с одиночным дефектом с последующим умножением полученных таким образом результатов на число дефектов в системе.

Однако, разложение по  $c$  не всегда справедливо при изучении всех эффектов колебаний при низкой концентрации дефектов. Например, оно неприменимо при исследовании спектра колебаний вблизи частот, на которых в кристалле без дефектов имеют место особенности ван Хове (см. разд. 1.4). Если использовать разложение по концентрации, то особенности ван Хове сохраняются при любой концентрации, т.е. форма этих особенностей с увеличением концентрации дефектов не размывается, как это можно было бы ожидать. Это является следствием неаналитического поведения спектра вблизи особенностей ван Хове, что приводит к несправедливости любого разложения по концентрации. Отметим, что размывание особенностей можно описать с помощью некоего варианта самосогласованной теории (см. разд. 2.3.4).

Приведем сейчас некоторые формулы, необходимые в данном разделе для исследования свойств колебаний кристалла с изолированными дефектами. Для изолированных дефектов мы используем понятия, аналогичные введенным в предыдущем разделе для системы с большим числом дефектов. Матрица возмущения  $V$  дается выражением (2.1.31), но с массой и силовой постоянной, измененными из-за наличия одиночного дефекта, который, как предполагается, находится в начале координат. Порядок матрицы  $V$  определяется размером области влияния дефекта. Если через  $G$  и  $G^0$  обозначить функции Грина кристалла при наличии и без дефекта соответственно, то будет справедливо следующее уравнение Дайсона (ср. (2.1.35)):

$$G = G^0 + G^0 V G. \quad (2.2.3)$$

Отметим, что для изучения влияния дефектов на различные физические явления необходимо знать лишь элементы  $G$ , находящиеся в области влияния дефекта; здесь мы будем обозначать их как  $\hat{G}$ . Из (2.2.3) легко видеть, что  $\hat{G}$  удовлетворяют уравнению

$$\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 V \hat{G}, \quad (2.2.4)$$

где  $\hat{G}^0$  обозначает элементы  $G^0$ , находящиеся в области влияния дефекта.

Для одиночного дефекта  $t$ -матрица  $t$ , определяется по аналогии с (2.1.50) как

$$G = G^0 + G^0 t G^0. \quad (2.2.5)$$

Сравнивая это уравнение с (2.2.4), получаем (ср. (2.1.55))

$$t = V[1 - G^0V]^{-1}. \quad (2.2.6)$$

Уравнение (2.2.6) показывает, что матрица  $t$  имеет ненулевые элементы только в области влияния дефекта. Таким образом, мы можем записать

$$t = V[1 - \hat{G}^0V]^{-1}. \quad (2.2.7)$$

Как указывалось выше, полюса  $t$  определяют частоты колебаний, подверженных влиянию примесей. Перепишывая (2.2.4) в виде

$$\hat{G} = [1 - \hat{G}^0V]^{-1} \hat{G}^0 \quad (2.2.8)$$

и сравнивая (2.2.7) и (2.2.8), мы видим, что эти частоты даются также полюсами  $\hat{G}$ .

Помимо частот колебаний, большой интерес представляют изменения амплитуды колебаний атомов вокруг данного дефекта. Из размеров области этих изменений можно получить некую информацию о корректности приближения изолированных дефектов. Используя (2.1.22), а также свойство  $\text{Im}G(-\omega + i\epsilon) = -\text{Im}G(\omega + i\epsilon)$  (которое следует из (2.1.22) и (2.1.45)), можно легко показать, что средний квадрат температурных смещений дается выражением

$$\langle u^2(lx) \rangle = -\frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth(\beta\hbar\omega/2) \sum_{\alpha} \text{Im} G_{\alpha\alpha}(lx, lx, \omega). \quad (2.2.9)$$

В качестве примера экспериментальной величины мы рассмотрим ниже однофононное инфракрасное поглощение. Согласно (ПЗ.20), (ПЗ.19), (ПЗ.22) и (2.1.17), коэффициент поглощения для кубических кристаллов имеет вид (без учета влияния локального поля)

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi\omega n}{c'} \frac{1}{V} \sum_{ll' \kappa\kappa' \beta\beta'} M_{\alpha,\beta}(lx) M_{\alpha,\beta}(l'\kappa') \text{Im} G_{\beta\beta'}(lx, l'\kappa', \omega), \quad (2.2.10)$$

где  $c'$  — скорость света в среде,  $V$  — объем кристалла,  $M_{\alpha,\beta}(lx)$  —  $\alpha$ -я компонента коэффициента первого члена разложения электрического дипольного момента по смещению  $u_{\beta}(lx)$  (т.е. тензор эффективного заряда), а  $n$  — число дефектов (см. также [306]).

### 2.2.2. Приближение дефекта массы

Как уже отмечалось выше в разд. 2.1.2., дефекты могут приводить к локализованным и резонансным колебаниям, а также снимать ограничения, накладываемые правилами отбора, вытекающими из законов сохранения квазиимпульса. Здесь мы будем изучать указанные эффекты, рассматривая одиночный дефект, расположенный в начальном узле кубической решетки Браве, с массой, отличающейся от массы атомов кристалла. Используя (2.1.71) и (2.1.73), легко найти, что  $t$ -матрица (2.2.6) имеет в этом случае вид

$$t_{\alpha\alpha'}(l, l', \omega) = \delta_{l_0} \delta_{l_1 l'} \delta_{\alpha\alpha'} t(\omega), \quad (2.2.11)$$

где

$$t(\omega) = \frac{M^0 \epsilon \omega^2}{1 - M^0 \epsilon \omega^2 G^0(\omega)} \quad (2.2.12)$$

и

$$\epsilon = (M^0 - M)/M^0. \quad (2.2.13)$$

Здесь  $M^0$  — масса атома кристалла,  $M$  — масса атома дефекта, а  $G^0(\omega)$  — диагональный элемент функции Грина кристалла без примеси (см. (2.1.74)).

При  $\omega > \omega_L$  ( $\omega_L$  — наибольшая частота колебаний решетки)  $G^0(\omega)$  действительна и положительна, что вытекает из (2.1.14) с использованием (2.1.39) (с заменой  $\omega$  на  $\omega + i\epsilon$ ) и (2.1.21). Следовательно, согласно (2.2.12),  $t(\omega)$  может иметь полюс при  $\omega > \omega_L$ , когда  $\epsilon > 0$ , т.е. в случае легкой примеси. Соответствующее нормальное колебание называется локализованной модой, так как амплитуда смещений атома при таком колебании спадает быстрее, чем экспоненциально с увеличением расстояния от примеси.

Из (2.2.12) мы видим, что собственная частота локализованной моды дается решением уравнения

$$1 = M^0 \epsilon \omega^2 G^0(\omega). \quad (2.2.14)$$

Используя  $G^0(\omega) = (1/3) \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega)$  (справедливое для кубического кристалла), равенство (2.1.39), а также свойство ортонормированности (1.3.44), перепишем уравнение для собственных значений (2.2.14) в виде

$$1 = \frac{\epsilon \omega^2}{3N} \sum_{\mathbf{k}_j} \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})} \quad (2.2.15)$$



( $N$  – число узлов решетки Браве кристалла). С помощью (1.4.13) и (1.4.15), уравнение (2.2.15) приобретает вид

$$1 = \epsilon \omega^2 \int_0^{\omega_L} d\omega' \frac{g^0(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (2.2.16)$$

где  $g^0(\omega')$  – плотность состояний колебаний кристалла без дефекта.

Вообще говоря,  $g^0(\omega) \rightarrow 0$  как  $(\omega_L^2 - \omega^2)^{1/2}$  при  $\omega \rightarrow \omega_L$  (см. (1.4.25)), и интеграл в (2.2.16) не расходится при  $\omega \rightarrow \omega_L$ . Следовательно в этом случае у нас нет решения при  $\epsilon \rightarrow 0$ . Для того чтобы существовало локализованное колебание, величина  $\epsilon$  должна превышать некое критическое значение. На рис. 2.3 показана зависимость частоты локализованного колебания  $\omega_0$  от величины  $\epsilon$  для случая дефекта в кубической решетке, частотный спектр колебаний которой взят в дебаевском приближении (см. (1.4.38)). Отметим, что для такого спектра интеграл в (2.2.16) расходится при  $\omega \rightarrow \omega_L$  так, что (трижды вырожденная) локализованная мода существует при всех  $\epsilon > 0$ .

Некоторую информацию об амплитуде колебаний атомов в локализованной моде можно получить, исследуя величины амплитуды атома примеси. Для этого рассмотрим амплитуду смещения  $l$ -го атома в

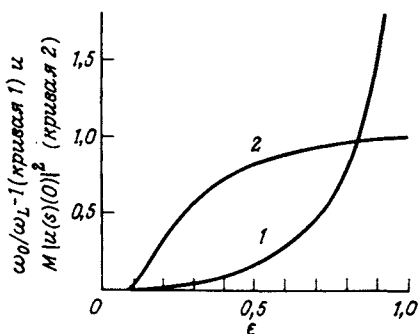


Рис. 2.3. Относительная частота  $\omega_0/\omega_L$  (кривая 1) ( $\omega_L$  – максимальная частота идеальной решетки) и вклад атома примеси, находящегося в начале координат, в нормализованную среднеквадратичную амплитуду (кривая 2) для локализованного колебания с параметром  $\epsilon = (M^0 - M)/M^0$  ( $M^0$  – масса атома решетки,  $M$  – масса атома примеси) для дебаевского спектра. (Согласно [107].)

$s$ -м нормальном колебании (см. (1.3.8))

$$u_{\alpha}^{(s)}(l) = B_{\alpha}^{(s)}(l)/\sqrt{M_l}. \quad (2.2.17)$$

Здесь  $B_{\alpha}^{(s)}(l)$  — соответствующий собственный вектор секулярного уравнения (1.3.11), а  $M_l$  — масса  $l$ -го атома. Из условия ортонормированности (1.3.12) мы получаем для дефекта в данной модели

$$M \sum_{\alpha} [u_{\alpha}^{(s)}(0)]^2 = 1 - M^0 \sum_{\alpha, l(\neq 0)} [u_{\alpha}^{(s)}(l)]^2. \quad (2.2.18)$$

С другой стороны, согласно (2.1.38), мы имеем равенство

$$\text{Im} \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}(0, 0, \omega + i\epsilon) = -\pi \sum_s \sum_{\alpha} [u_{\alpha}^{(s)}(0)]^2 \delta(\omega^2 - \omega_s^2). \quad (2.2.19)$$

Его можно использовать, в частности, при вычислении величины  $\sum_{\alpha} [u_{\alpha}^{(s)}(0)]^2$  для локализованного колебания. Тогда с помощью (2.2.18) можно получить информацию об амплитуде колебаний атомов кристалла без дефекта.

Из (2.2.4) для случая  $\omega > \omega_L$  мы имеем

$$\begin{aligned} \text{Im} G_{\alpha\alpha}(0, 0, \omega + i\epsilon) &= \text{Im} \{G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega + i\epsilon)/[1 - M^0\epsilon(\omega + i\epsilon)^2 G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega + \\ &+ i\epsilon)]\} = \pi \frac{G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega)}{\frac{d}{d\omega} [M^0\epsilon\omega^2 G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega)]} \delta(\omega - \omega_0). \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

При выводе второй строки данного равенства мы учли действительность и положительность  $G^0(\omega)$  при  $\omega > \omega_L$ . Используя (2.2.14) и (2.2.15), мы можем переписать равенство (2.2.20) в виде

$$\begin{aligned} \text{Im} G_{\alpha\alpha}(0, 0, \omega + i\epsilon) &= \\ &= -\frac{\pi}{2\omega_0} \left[ \frac{\epsilon^2 M^0 \omega_0^4}{3N} \sum_{kj} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k}))^2} - \epsilon M^0 \right]^{-1} \delta(\omega - \omega_0). \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

Таким образом, из (2.2.21) и (2.2.19) с помощью (1.4.13) и (1.4.15) мы найдем окончательное выражение для квадрата такой амплитуды атома примеси, колеблющегося с частотой локальной моды  $\omega_0$ ,

$$\sum_{\alpha} [u_{\alpha}^{(s)}(0)]^2 = \frac{1}{\epsilon M^0} \left[ \epsilon \omega_0^4 \int_0^{\omega_0} d\omega' \frac{g^0(\omega')}{(\omega_0^2 - \omega'^2)^2} - 1 \right]^{-1} \quad (2.2.22)$$

На рис. 2.3 показана зависимость величины  $M \sum_{\alpha} [u_{\alpha}^{(s)}(0)]^2$  от  $\epsilon$  в дебаевской модели. Мы видим, что эта величина стремится к единице

при  $\epsilon \rightarrow 1$ . Таким образом, согласно (2.2.18), чем легче атом примеси, тем сильнее уменьшается пространственная протяженность локализованной моды.

Отметим, что вследствие предположенной кубической симметрии частота локализованной моды трижды вырождена. С понижением симметрии это вырождение может быть снято, а значит, для такого дефекта в решетке Браве может существовать вплоть до трех решений уравнения

$$\det |1 - \hat{G}^0 V| = 0 \quad (2.2.23)$$

(см. (2.2.7)).

Согласно (2.2.23), для кристалла с запрещенной зоной в плотности состояний колебаний, локализованная мода может существовать внутри запрещенной зоны (щелевая мода). На рис. 2.4 проиллюстрировано существование локализованной ( $\omega > \omega_L$ ) и щелевой мод для кубической двухатомной решетки с примесью в подрешетке  $\kappa = 1$ . Мы видим, например, что щелевая мода отщепляется от оптической зоны, если примесь тяжелее, чем наилегчайший из атомов решетки. Вообще говоря, для появления локализованного щелевого колебания существует критическое значение массы дефекта.

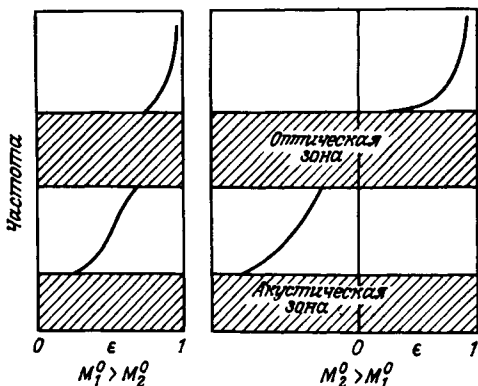


Рис. 2.4. Существование щелевых и локализованных мод в зависимости от параметра  $\epsilon = (M_1^0 - M_1) / M_1^0$ .  $M_1$  и  $M_2$  обозначают массы атомов подрешеток  $\kappa = 1, 2$  соответственно. Верхний индекс 0 обозначает атомы идеальной решетки. (Согласно [195].)

Рассмотрим колебание с собственной частотой, лежащей в разрешенной зоне кристалла без примесей. Эти моды вблизи атома примеси также искажаются. Информацию о таком искажении можно снова получить из данных о квадратичной амплитуде атома примеси в таком колебании, т.е. из изучения  $\text{Im}G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega + i\epsilon)$  для  $\omega < \omega_L$ . Для этой величины более корректна первая строчка равенства (2.2.20).

Однако мы должны теперь учесть тот факт, что при  $\omega < \omega_L$  величина  $G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega + i\epsilon)$  является, вообще говоря, комплексной функцией, т.е.

$$\left. \begin{aligned} G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega + i\epsilon) &= \text{Re } G^0(\omega) + i \text{Im } G^0(\omega) = \\ &= \frac{1}{M^0} P \int_0^{\omega_L} d\omega' \frac{g^0(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} - i \frac{\pi}{M^0} \frac{g^0(\omega)}{2\omega}. \end{aligned} \right\} \quad (2.2.24)$$

Вторая строка этого уравнения была получена с использованием того факта, что для кубического кристалла  $G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega)$  не зависит от  $\alpha$ , а также с помощью (2.1.39), (1.3.44), (2.1.21), (1.4.13) и (1.4.15).

Подставляя (2.2.24) в (2.2.20) и сравнивая получившиеся выражения с (2.2.19), находим следующее выражение для квадратичной амплитуды атома примеси:

$$\sum_{\alpha} [u_{\alpha}^{(s)}(0)]^2 = \frac{1}{NM^0} \times \\ \times \left\{ \left[ 1 - \epsilon\omega_s^2 P \int_0^{\omega_L} d\omega' g^0(\omega') / (\omega_s^2 - \omega'^2) \right]^2 + [\pi\epsilon\omega_s g^0(\omega_s)/2]^2 \right\}^{-1}, \quad (2.2.25)$$

которое справедливо при  $\omega < \omega_L$ . Мы видим, что амплитуда такого колебания есть величина порядка  $O(N^{-1/2})$  (как и для колебаний решетки (см. (1.4.58)), в то время как амплитуда локализованной моды — величина порядка  $O(1)$  (см. (2.2.22)). Более того, мы видим из (2.2.25), что амплитуда становится очень большой в непосредственной близости от решения уравнения

$$1 = \epsilon\omega_R^2 P \int_0^{\omega_L} d\omega' \frac{g^0(\omega')}{\omega_R^2 - \omega'^2}. \quad (2.2.26)$$

В этом случае знаменатель (2.2.25) имеет резонансный вид. Колебание, определяемое равенством (2.2.26), называется резонансной модой. Для такого колебания  $t$ -матрица и функция Грина также имеют резонансный вид, т.е. их мнимые части представляют собой лоренцианы

при условии, что

$$\left[ \frac{d\omega^2 \operatorname{Re} G^0(\omega)}{d\omega} \right]_{\omega=\omega_R} < 0, \quad (2.2.27)$$

где  $\omega_R$  дается (2.2.26). Чтобы убедиться, что это соотношение должно выполняться, мы воспользуемся (2.2.3) и разложим  $G^0(\omega)$  в знаменателе выражения для  $G(\omega) \equiv G_{\alpha\alpha}(0, 0, \omega + i\epsilon)$  вблизи  $\omega_R$ . Полагая для простоты

$$\frac{d\omega^2 \operatorname{Im} G^0(\omega)}{d\omega} \ll \frac{d\omega^2 \operatorname{Re} G^0(\omega)}{d\omega}, \quad (2.2.28)$$

мы приближенно получаем

$$G(\omega) = \frac{-G^0(\omega_R) \gamma(\omega_R)/M^0\epsilon}{\omega - \omega_R + i\omega_R^2 \gamma(\omega_R) \operatorname{Im} G^0(\omega_R)}, \quad (2.2.29)$$

где

$$\gamma^{-1}(\omega_R) = \left[ \frac{d\omega^2 \operatorname{Re} G^0(\omega)}{d\omega} \right]_{\omega=\omega_R}. \quad (2.2.30)$$

Так как запаздывающая функция Грина должна быть аналитична в верхней полуплоскости комплексной частоты, и так как  $\operatorname{Im} G^0(\omega + i\epsilon) < 0$  (см. (2.2.24)), величина  $\gamma(\omega)$ , чтобы гарантировать правильное аналитическое поведение, должна быть отрицательной.

Таким образом, сильное увеличение амплитуды колебания атома примеси (см. (2.2.25)) так же, как и пик частотного спектра (см. (2.2.29)), можно использовать для характеристики резонансной моды; ее частотная зависимость определяется с помощью (2.2.26). Мы видим, что затухание такой моды пропорционально плотности состояний колебаний решетки без примесей (благодаря  $\operatorname{Im} G^0(\omega_R)$  в (2.2.29)), т.е. пропорционально числу колебаний, на которые резонансная мода может распасться. Для тяжелого атома примеси (большие отрицательные  $\epsilon$ ) на низких частотах появляется узкий резонанс. Эта тенденция показана на рис. 2.5, где изображена квадратичная амплитуда для атома примеси в случае дебаевского спектра. При  $\epsilon > 0$  для колебания в разрешенной зоне квадратичная амплитуда для атома примеси становится меньше, чем для атома идеального кристалла.

Численная информация об амплитуде колебаний вблизи атома примеси может быть получена из вычислений  $\langle u^2(l) \rangle$  с помощью (2.2.9). Величину  $\operatorname{Im} G_{\alpha\alpha}(l, l, \omega)$ , входящую в это выражение, можно вычислить

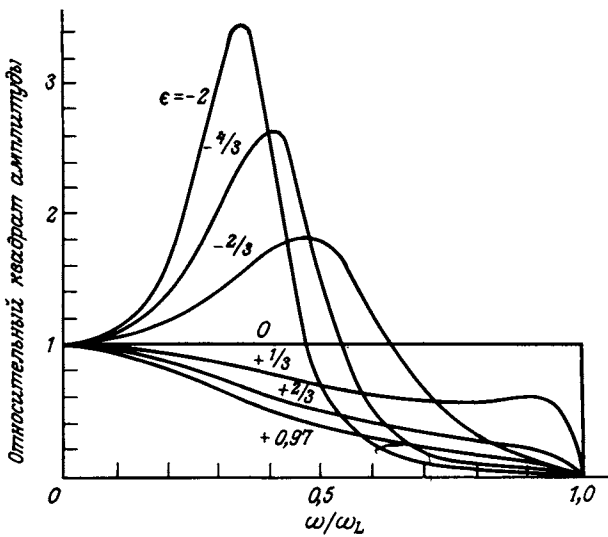


Рис. 2.5. Квадратичная амплитуда атома дефекта по отношению к квадратичной амплитуде атома идеального кристалла как функция частоты в случае дебаевского спектра при различных значениях параметра  $\epsilon = (M^0 - M)/M^0$  ( $M^0$  — масса атома идеального кристалла,  $M$  — масса атома примеси). (Согласно [107].)

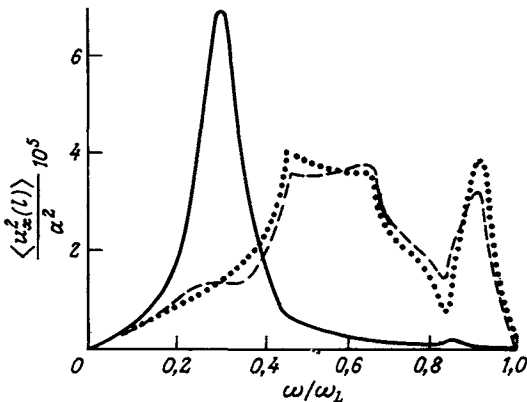


Рис. 2.6. Усредненная по температуре среднеквадратичная амплитуда  $\langle U_x^2(t) \rangle / a^2$  ( $a$  — постоянная решетки) атома примеси Au в решетке Cu как функция  $\omega/\omega_L$  ( $\omega_L$  — максимальная частота кристалла Cu) для  $\epsilon = (M^0 - M)/M^0 = -2$  ( $M^0$  — масса атома Cu,  $M$  — масса атома Au); сплошная кривая — атом примеси, штриховая — атом ближайшего соседа, пунктирная — невозмущенный атом;  $T = 50$  К. (Согласно [379].)

способами, описанными выше. Результаты таких вычислений для атома примеси ( $l = 0$ ) и для ближайших соседей ( $l = 1$ ) в случае ГЦК-кристалла с  $\epsilon = -2$  (сплав Cu : Au) и  $\epsilon = 0,57$  (сплав Cu : Al) изображены на рис. 2.6 и 2.7 соответственно. Согласно этим рисункам, искажение амплитуды колебаний благодаря наличию примеси очень быстро спадает с увеличением расстояния от примеси.

Возвратимся вновь к коэффициенту инфракрасного поглощения  $\alpha(\omega)$  при наличии дефектов. Из (2.2.10) мы видим, что  $\alpha(\omega)$  определяется мнимой частью функции Грина. Простейшим случаем является гомополярный кристалл с простой заряженной примесью. С учетом того, что  $M_{\alpha, \beta}(l) = \delta_{l0} \delta_{\alpha\beta} e^*$  ( $e^*$  — эффективный заряд примеси), мы имеем  $\alpha(\omega) \sim \text{Im} G_{\alpha\alpha}(0, 0, \omega)$ . Следовательно, с помощью (2.2.10), (2.2.19), (2.2.22) и (2.2.25) для случая заряженных изотопических примесей получаем

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^2 n e^{*2}}{c' V M^0} \times \begin{cases} g^0(\omega) \left\{ \left[ 1 - \epsilon \omega^2 P \int_0^{\omega_L} d\omega' \frac{g^0(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} \right]^2 + [\pi \epsilon \omega g^0(\omega)/2]^2 \right\}^{-1} & \text{для } \omega < \omega_L, \\ \frac{\delta(\omega - \omega_0)}{\epsilon} \left\{ \epsilon \omega_0^4 \int_0^{\omega_L} d\omega' \frac{g^0(\omega')}{(\omega_0^2 - \omega'^2)^2} - 1 \right\}^{-1} & \text{для } \omega > \omega_L, \end{cases} \quad (2.2.31)$$

где  $n$  — число примесей в кристалле. Равенство (2.2.31) предсказывает поглощение во всем диапазоне частот зонных колебаний, которое пропорционально плотности состояний, модифицированной знаменателем, который может быть резонансным. Более того, предсказывается, что в случае локализованного колебания появляется  $\delta$ -образный пик на частоте данного колебания.

Равенство (2.2.31) применимо к различным системам, в частности, для кремния с примесями замещения III и V групп. Довольно хорошее, например, согласие между теоретическими и экспериментальными результатами было получено для Si : В. Теоретическая кривая поглощения в Si : В показана на рис. 2.8. Внутризонное поглощение связано с главными пиками плотности состояний колебаний в кремнии. Примерно 75% поглощения атомами бора содержится в резком пике локально-

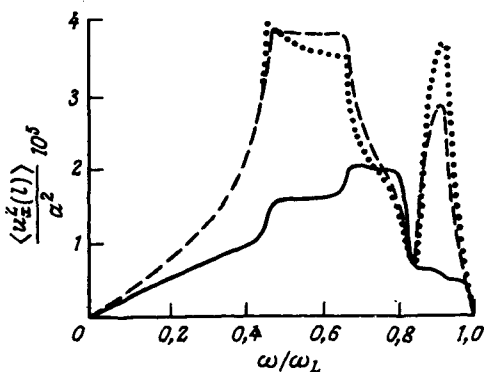


Рис. 2.7. Усредненная по температуре среднеквадратичная амплитуда  $\langle U_x^2(l) \rangle / a^2$  ( $a$  – постоянная решетки) атома примеси Al в решетке Cu как функция  $\omega / \omega_L$  ( $\omega_L$  – максимальная частота кристалла Cu) для  $\epsilon = (M^0 - M) / M^0 = 0,57$  ( $M^0$  – масса атома Cu,  $M$  – масса атома Al); сплошная кривая – атом примеси, штриховая – атом ближайшего соседа, пунктирная – невозмущенный атом;  $T = 50$  К. (Согласно [379].)

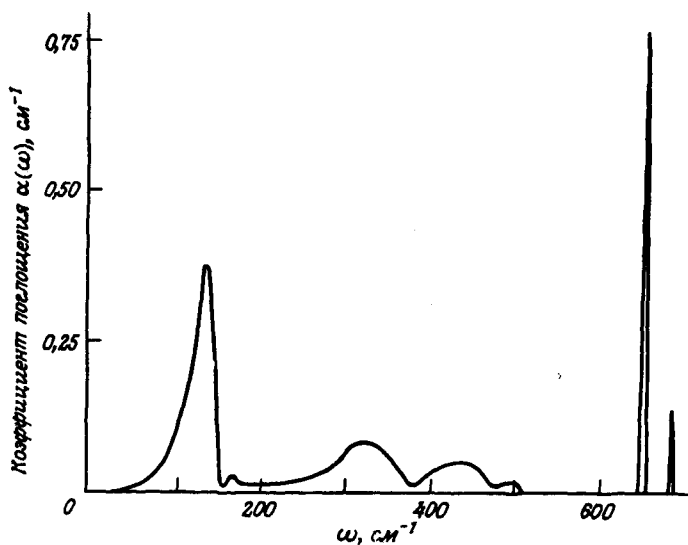


Рис. 2.8. Спектр поглощения, предсказанный с помощью (2.2.31) для Si с добавками  $\text{B}^{10}$  и  $\text{B}^{11}$  в естественном содержании. Пики локализованных мод уменьшены в 10 раз. (Согласно [108].)



го колебания. Оказывается, что вычисленная частота локальной моды (при  $664 \text{ см}^{-1}$  для  $V^{11}$ ) находится существенно выше наблюдаемой величины (при  $620 \text{ см}^{-1}$  для  $V^{11}$ ). Это предполагает, что примеси В также вызывают соответствующее изменение силовых постоянных для связи В – Si (на величину порядка 14%).

Усиление поглощения во всей зоне колебаний вследствие наличия дефектов, предсказываемое в (2.2.31), представляет особый интерес. Такое поведение характерно для неупорядоченных систем. Заметим, что в идеальных гомополярных кристаллах не существует однофононного поглощения и что в полярных кристаллах есть только однофононные пики отражения, возникающие из-за оптических колебаний с  $k = 0$ . Широкое внутризонное поглощение в неупорядоченных системах "иллюстрирует" устранение правил отбора при  $k = 0$  из-за отсутствия периодичности решетки (см. разд. 2.3.3).

На рис. 2.9 даны теоретические и экспериментальные кривые однофононного поглощения в растворе Ge : Si. Теоретическая кривая была получена в приближении дефекта массы ( $M_{\text{Ge}}/M_{\text{Si}} = 2,6$ ). Заметим, что в случае незаряженных примесей в гомополярном кристалле эффективный заряд на дефекте и близлежащих атомах возникает вследствие перекрытия волновых функций атома примеси и ближайших атомов. В этом случае  $\alpha(\omega)$  вычисляется аналогично описанному выше. Из рис. 2.9 мы видим, что при низкой концентрации дефектов кривые для поглощения и для плотности колебательных состояний имеют сходство (рис. 2.9,а). Однако при большей концентрации примесей в спектре поглощения появляются новые особенности, которые можно приписать ближайшим примесным парам.

Влияние примесных пар и изменение силовых постоянных здесь мы не сможем рассмотреть детально. Отметим только, что такое влияние можно трактовать аналогично дефекту массы. Однако матрицы примесей в последнем случае имеют существенно больший порядок, чем в случае дефекта массы. Применяя теорию групп, задачу об изменении силовых постоянных или о примесных парах можно существенно упростить. Для более детального изучения данных вопросов отошлем читателя к работе [257, гл. 8]. Обзор и обширная библиография экспериментальных исследований влияния дефектов на колебательные свойства даны в работах [27, 257, 379].

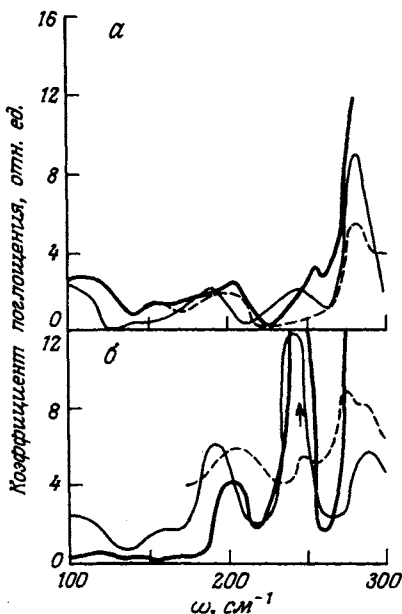


Рис. 2.9. Инфракрасное поглощение в сплаве Ge:Si. а: штриховая кривая — экспериментальные результаты для  $\text{Ge}_{0,95}\text{Si}_{0,05}$ , светлая сплошная — плотность однофононных состояний для Ge, жирная сплошная — кривая поглощения, предсказанная в модели беспорядка масс для изолированного атома Si; б: штриховая кривая — экспериментальные результаты для  $\text{Ge}_{0,88}\text{Si}_{0,22}$ , светлая и жирная сплошные кривые — поглощение, предсказанное для различных мод (с симметрией  $E_u$  и  $A_{1u}$  соответственно) спаренных атомов Si.

### 2.2.3. Описание колебаний дефектов с помощью эйнштейновского осциллятора

Следуя работам [113, 223], мы приведем простое и физически очевидное описание поведения локальных колебаний изолированного дефекта. Это описание основывается на методе функций Грина. Оно сводится к эйнштейновскому осциллятору. Этот осциллятор характеризуется эффективной силовой постоянной, описывающей статический отклик, эффективной массой, составляемой массой примеси плюс дополнительный вклад атомов, расположенных вблизи дефекта, и по-

стоянной затухания, которая в свою очередь может быть выражена через эффективную силовую постоянную и эффективную массу. Последние величины могут быть вычислены с помощью функций Грина идеальной решетки, но для них также можно получить приближенные выражения, не требующие знания функций Грина бездефектной решетки. Описание с помощью эйнштейновского осциллятора можно применять как к резонансным, так и к локализованным колебаниям примеси.

Согласно (2.1.28), функция Грина кристалла с дефектами дается выражением

$$[M\omega^2 - \Phi] G(\omega) = 1, \quad (2.2.32)$$

где  $M$  и  $\Phi$  соответственно обозначают массу и силовую постоянную при наличии изолированного дефекта. Матрицы  $M$ ,  $\Phi$  и  $G$  удобно представить в следующем виде:

$$M = \begin{bmatrix} M_{CC} & 0 \\ 0 & M_{RR} \end{bmatrix}, \quad \Phi = \begin{bmatrix} \Phi_{CC} & \Phi_{CR} \\ \Phi_{RC} & \Phi_{RR} \end{bmatrix}, \quad G = \begin{bmatrix} G_{CC} & G_{CR} \\ G_{RC} & G_{RR} \end{bmatrix}, \quad (2.2.33)$$

где индекс  $C$  означает "центральную" область, которая в большинстве случаев включает в себя только атом примеси, и  $R$  означает "остальную" область. Подставляя (2.2.33) в (2.2.32), мы получаем

$$\left. \begin{aligned} (M_{CC}\omega^2 - \Phi_{CC}) G_{CC} - \Phi_{CR} G_{RC} &= 1, \\ -\Phi_{RC} G_{CC} + (M_{RR}\omega^2 - \Phi_{RR}) G_{RC} &= 0, \\ (M_{CC}\omega^2 - \Phi_{CC}) G_{CR} - \Phi_{CR} G_{RR} &= 0, \\ -\Phi_{RC} G_{CR} + (M_{RR}\omega^2 - \Phi_{RR}) G_{RR} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (2.2.34)$$

Как было указано в предыдущем разделе, минорная матрица  $G$ , связанная с примесью  $-G_{CC}$ , представляет особый интерес ввиду того, что ее полюса или псевдополюса определяют соответственно локализованные или резонансные колебания, а ее мнимая часть определяет квадратичную амплитуду колебания атома примеси и такую экспериментальную величину, как интенсивность инфракрасного поглощения. Из первого равенства (2.2.34) можно получить следующее выражение для  $G_{CC}$ :

$$G_{CC}(\omega) = [M_{CC}\omega^2 - \Phi_{CC} - \Phi_{CR} \hat{G}_{RR} \Phi_{RC}]^{-1}, \quad (2.2.35)$$

где  $\hat{G}_{RR}^A$  дается уравнением

$$[M_{RR}\omega^2 - \Phi_{RR}] \hat{G}_{RR}(\omega) = 1. \quad (2.2.36)$$

Для вычисления  $\hat{G}_{RR}^A$  мы поступим точно так же, как при выводе (2.1.48). Для примеси замещения мы находим

$$\hat{G}_{RR} = [1 - \hat{G}_{RR}^0 V_{RR}]^{-1} \hat{G}_{RR}^0, \quad (2.2.37)$$

где

$$[M_{RR}^0 \omega^2 - \Phi_{RR}^0] \hat{G}_{RR}^0 = 1. \quad (2.2.38)$$

Здесь  $M_{RR}^0$  и  $\Phi_{RR}^0$  обозначают соответственно массу и силовую постоянную минорных матриц, связанных с оставшейся областью идеального кристалла. Величина  $V_{RR}$  — соответствующая минорная матрица матрицы возмущений (2.1.31) для одиночного дефекта. Используя (2.2.38) и последние два уравнения (2.2.34) (переписанные однако для идеального кристалла), легко прийти к следующему выражению для  $\hat{G}_{RR}^0$ :

$$\hat{G}_{RR}^0 = G_{RR}^0 - G_{RC}^0 [G_{CC}^0]^{-1} G_{CR}^0, \quad (2.2.39)$$

где  $G^0$  означает функцию Грина идеального кристалла.

Рассмотрим резонансное колебание. Такая мода имеет место на частоте  $\omega_R$ , определяемой уравнением

$$\det |\operatorname{Re} G_{CC}^{-1}(\omega_R)| = 0, \quad (2.2.40)$$

при условии, что мнимая часть  $G^0(\omega_R)$  мала, т.е. в случае, когда  $G_{CC}^0(\omega)$  имеет квазиполус. Это определение находится в полном согласии с определением, данным в предыдущем разделе. Заметим, что  $\operatorname{Im} G^0$  мала вблизи края зоны, т.е. в одноатомной простой кубической решетке вблизи  $\omega \approx 0$  и  $\omega \approx \omega_L$ , где  $\omega_L$  — наибольшая частота колебаний идеальной решетки. Ограничиваясь здесь низкочастотными резонансными модами, мы разложим  $\hat{G}_{CC}^{-1}(\omega)$  при малых  $\omega$ . Таким образом, согласно (2.2.35), мы должны разложить  $\hat{G}_{RR}^A(\omega)$  по степеням  $\omega$ . Если  $\hat{G}_{RR}^A(\omega)$  само по себе не имеет резонансного поведения, свойства  $\hat{G}_{RR}^A(\omega)$  связаны со свойствами  $G^0(\omega)$ , и вместо низкочастотного разложения  $\hat{G}_{RR}^A(\omega)$  мы можем исследовать разложение  $G^0(\omega)$ . Чтобы га-

рантировать такое поведение  $G_{RR}(\omega)$ , нам, возможно, понадобится несколько расширить область влияния дефекта.

Рассмотрим мнимую часть  $G^0(\omega)$  при низких частотах. Согласно (2.1.39), для решетки Браве  $G^0(\omega)$  приобретает вид

$$G_{\alpha\alpha'}^0(l, l', \omega) = \frac{v_a}{(2\pi)^3} \frac{1}{M^0} \sum_j \int_{1.BZ} d\mathbf{k} e_a(\mathbf{k}j) e_{\alpha'}(\mathbf{k}j) \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))]}{(\omega + i\varepsilon)^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})}, \quad \varepsilon \rightarrow +0 \quad (2.2.41)$$

( $v_a$  — объем примитивной элементарной ячейки), где мы использовали (1.4.18), а также тот факт, что для решетки Браве собственные векторы  $e(\mathbf{k}_j)$  действительны (см. разд. 1.3). В (2.2.41) величина  $\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))]$  может быть заменена на  $\cos \mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))$ . Используя (2.1.21), мы получаем из (2.2.41)

$$\begin{aligned} \text{Im } G_{\alpha\alpha'}^0(l, l', \omega) &= -\frac{\pi(\text{sgn } \omega) v_a}{M^0(2\pi)^3} \times \\ &\times \sum_j \int_{1.BZ} d\mathbf{k} e_a(\mathbf{k}j) e_{\alpha'}(\mathbf{k}j) \cos \mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')) \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})). \end{aligned} \quad (2.2.42)$$

При низких частотах, в интеграл (2.2.42) вносят вклад только векторы  $\mathbf{k}$  вблизи  $\mathbf{k} = 0$ . Векторы поляризации зависят здесь лишь от  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ , и, согласно (1.3.54),

$$\omega_j(\mathbf{k}) = c_j(\hat{\mathbf{k}}) |\mathbf{k}|, \quad (2.2.43)$$

где  $c_j$  — скорость звука, связанная с  $j$ -й ветвью. Раскладывая в ряд косинус и интегрируя по  $|\mathbf{k}|$ , из (2.2.42) и (2.2.43) мы получаем

$$\text{Im } G_{\alpha\alpha'}^0(l, l', \omega) = -\frac{\pi v_a}{3M^0(2\pi)^3} \sum_j \int d\Omega_{\hat{\mathbf{k}}} e_a(\hat{\mathbf{k}}j) e_{\alpha'}(\hat{\mathbf{k}}j) \omega/c_j^3(\hat{\mathbf{k}}) + O(\omega^3). \quad (2.2.44)$$

Для кубического кристалла, используя свойство  $G_{\alpha\alpha'}^0 = \delta_{\alpha\alpha'} G^0$  и условие ортонормированности (1.3.44), мы можем переписать (2.2.44) в виде

$$\text{Im } G_{\alpha\alpha'}^0(l, l', \omega) = -\frac{2v_a}{3M^0(2\pi)^3} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega \delta_{\alpha\alpha'} + O(\omega^3), \quad (2.2.45)$$

где  $c_l$  и  $c_t$  — продольная и поперечная скорости звука соответственно. Из (2.2.45) мы видим, что при низких частотах  $\text{Im } G_{\alpha\alpha'}^0(l, l', \omega)$  не зависит от индексов  $l$  и  $l'$ .

Согласно (2.1.44),  $\text{Re} G^0(\omega)$  и  $\text{Im} G^0(\omega)$  связаны друг с другом соотношением Крамера – Кронига. Дифференцируя соотношение (2.1.44) по  $\omega^2$ , мы видим, что соотношение Крамера – Кронига также связывает величины  $\frac{d}{d\omega^2} \text{Re} G^0(\omega)$  и  $\frac{d}{d\omega^2} \text{Im} G^0(\omega)$ . Учитывая это соотношение и (2.2.45), мы получаем следующее низкочастотное разложение  $\text{Re} G^0(\omega)$ :

$$\text{Re} G^0(\omega) = G^0(0) + \omega^2 \left[ \frac{d}{d\omega^2} \text{Re} G^0(\omega) \right]_{\omega^2 \rightarrow +0} + \dots \quad (2.2.46)$$

Заметим, что в (2.2.46) предел  $\omega^2 \rightarrow +0$  появляется вследствие сингулярности  $\frac{d}{d\omega^2} \text{Re} G^0(\omega)$  при  $\omega^2 = -0$ , а она возникает из сингулярности  $\frac{d}{d\omega^2} \text{Im} G^0(\omega)$  при использовании соотношения Крамера – Кронига.

Продолжим теперь изучение низкочастотного поведения резонансных мод с помощью исследования низкочастотного поведения в  $G_{CC}$  из (2.2.35). Учитывая (2.2.46), мы получим для  $\hat{\text{Re}} G_{RR}(\omega)$

$$\text{Re} G_{RR}(\omega) = -\Phi_{RR}^{-1} + \omega^2 \left[ \frac{d}{d\omega^2} \text{Re} \hat{G}_{RR}(\omega) \right]_{\omega^2 \rightarrow +0} + \dots; \quad (2.2.47)$$

здесь мы использовали равенство  $\hat{G}_{RR}(0) = -\Phi_{RR}^{-1}$  (см. (2.2.36)). Первый член в (2.2.47) вносит вклад в эффективную силовую постоянную примеси

$$f_{CC}^{\text{eff}} = \Phi_{CC} - \Phi_{CR} \Phi_{RR}^{-1} \Phi_{RC}, \quad (2.2.48)$$

а второй – в эффективную массу

$$M_{CC}^{\text{eff}} = M_{CC} - \Phi_{CR} \left\{ \left[ \frac{d}{d\omega^2} \text{Re} \hat{G}_{RR}(\omega) \right]_{\omega^2 \rightarrow +0} \right\} \Phi_{RC}. \quad (2.2.49)$$

Мнимая часть  $\hat{G}_{RR}(\omega)$ , поведение которой дается выражением (2.2.44), определяет постоянную затухания  $\gamma_{CC}$  с помощью равенства

$$M_{CC}^{\text{eff}} \gamma_{CC} \omega = -\Phi_{CR} [\text{Im} \hat{G}_{RR}(\omega)] \Phi_{RC}. \quad (2.2.50)$$

Таким образом, из (2.2.35), (2.2.48) – (2.2.50) мы видим, что низкочастотное поведение  $G_{CC}(\omega)$  имеет вид

$$G_{CC}(\omega) = [M_{CC}^{\text{eff}} \omega^2 - f_{CC}^{\text{eff}} + i M_{CC}^{\text{eff}} \gamma_{CC} \omega]^{-1}. \quad (2.2.51)$$

Это выражение аналогично эйнштейновскому приближению  $G_{CC}(\omega) \approx [M_{CC}\omega^2 - \Phi_{CC}]^{-1}$ , описывающему колебания атома примеси в поле всего остального кристалла, атомы которого предполагаются покоящимися. Однако в (2.2.51) учитывается движение всех атомов. Оно представляет собой функцию Грина затухающего эйнштейновского осциллятора с эффективной массой  $M_{CC}^{eff}$ , эффективной силовой постоянной  $f_{CC}^{eff}$  и постоянной затухания  $\gamma_{CC}$ .

Для простоты предположим теперь, что центральное подрпространство  $S$  содержит только атом примеси. В случае кубической симметрии величины  $f_{CC}^{eff}$ ,  $M_{CC}^{eff}$  и  $\gamma_{CC}$  становятся диагональными матрицами размерности  $3 \times 3$ , т.е.  $(f_{CC}^{eff})_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} f_{\alpha\alpha}^{eff}$  и т.д., а  $G_{CC}(\omega)$  имеет вид

$$[G_{CC}(\omega)]_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} [M^{eff}\omega^2 - f^{eff} + iM^{eff}\gamma\omega]^{-1}; \quad (2.2.52)$$

и представляет собой функцию Грина изотропного осциллятора с затуханием, зависящим от скорости.

Согласно (2.2.9) и (2.2.19), квадратичная амплитуда колебаний атома примеси определяется величиной  $\text{Im}[G_{CC}(\omega)]_{\alpha\alpha'}$ , которая с учетом (2.2.52) имеет вид

$$\text{Im}[G_{CC}(\omega)]_{\alpha\alpha'} = -\delta_{\alpha\alpha'} \frac{1}{M^{eff}} \frac{\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_R^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (2.2.53)$$

здесь

$$\omega_R = \sqrt{f^{eff}/M^{eff}} \quad (2.2.54)$$

— резонансная частота, определяемая эффективной силовой постоянной и эффективной массой. Перед тем как обсуждать (2.2.53), выразим  $\gamma$  через  $f^{eff}$  и  $M^{eff}$ . С этой целью выведем сначала, что в области низких частот  $\text{Im}G \approx \text{Im}G^0$ . Используя (2.2.3), мы получаем для  $\text{Im}G$

$$\begin{aligned} \text{Im}G &= \frac{1}{2i} (G - G^+) = \\ &= \frac{1}{2i} [(1 - G^0V)^{-1} G^0 - (G^0)^+ (1 - V^+(G^0)^+)^{-1}] = \\ &= (1 - G^0V)^{-1} \text{Im}G^0(1 - V^+(G^0)^+)^{-1} = \\ &= (1 + GV) \text{Im}G^0(1 + V^+G^+), \end{aligned} \quad (2.2.55)$$

где крест означает эрмитово сопряжение (напомним, что  $G^+ = G^*$ ,  $V^+ = V$ ). Раскладывая  $\text{Im}G$  до линейного по  $\omega$  члена, мы можем заменить  $V(\omega)$  на  $V(0) = \Phi - \Phi^0$ ,  $G(\omega)$  на  $G(0)$  и  $\text{Im}G^0$  выражением (2.2.45)

Отметим, что последнее выражение не зависит от индекса узла решетки. Следовательно, используя равенство  $\sum_l \Phi_{\alpha\alpha'}(ll') = 0$  (1.3.52), можно свести (2.2.55) для малых  $\omega$  к

$$\text{Im } G_{\alpha\alpha'}(l, l', \omega) \approx \text{Im } G_{\alpha\alpha'}^0(l, l', \omega) \approx -\delta_{\alpha\alpha'} \frac{3}{2\pi} \frac{1}{M^0 \omega_D^3} \omega, \quad (2.2.56)$$

где дебаевская частота  $\omega_D$  дается выражением (1.4.40). Сравнивая теперь (2.2.56) с низкочастотным пределом (2.2.53), мы находим постоянную затухания

$$\gamma = \frac{3}{2\pi} \frac{1}{M^0 \omega_D^3} \frac{(f^{\text{eff}})^2}{M^{\text{eff}}}. \quad (2.2.57)$$

Мы можем различить два вида резонансов: "резонанс пружины" и "резонанс массы". Первый резонанс возникает из-за малой величины  $f^{\text{eff}}$ , а последний – из-за большой величины  $M^{\text{eff}}$ . Согласно (2.2.57), "резонанс пружины" затухает значительно слабее, чем "резонанс массы". "Резонанс пружины" дает большое значение статического отклика  $G_{CC}(0) = 1/f^{\text{eff}}$ , т.е. при  $f^{\text{eff}} \rightarrow 0$  расположение дефектов становится неустойчивым.

Продолжая обсуждать резонансные колебания, мы введем теперь локальный частотный спектр

$$g_{\alpha}^l(\omega) = -(2\omega M(l)/\pi) \text{Im } G_{\alpha\alpha}(l, l, \omega), \quad (2.2.58)$$

нормированный следующим образом:

$$\int_0^{\infty} d\omega g_{\alpha}^l(\omega) = 1; \quad (2.2.59)$$

последнее можно показать, используя (2.1.38) и (2.1.21). Если мы заменим в (2.2.58)  $\text{Im } G_{\alpha\alpha}(l, l, \omega)$  на  $\text{Im} [G_{CC}(\omega)]_{\alpha\alpha}$  из (2.2.53), то получим следующее значение для локального спектра дефекта  $d$  с массой  $M$

$$g_{\alpha}^d(\omega) = \frac{M}{M^{\text{eff}}} \frac{2}{\pi} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega^2 - \omega_R^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}; \quad (2.2.60)$$

оно представляет собой несимметричный лоренциан, который нормирован следующим образом:

$$\int_0^{\infty} d\omega g_{\alpha}^d(\omega) = M/M^{\text{eff}}. \quad (2.2.61)$$

Нормировка  $M/M^{\text{eff}}$  величины  $g_{\alpha}^d(\omega)$  представляет собой долю полного локального спектра дефекта, которая содержится в резонансной



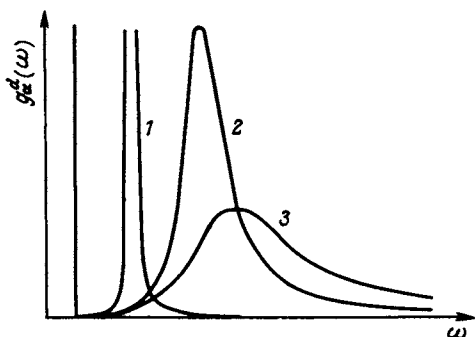


Рис. 2.10. Доля полного локального спектра колебаний примеси, содержащаяся в низкочастотной резонансной моде,  $g_{\alpha}^d(\omega)$  для трех различных резонансных частот  $0 < \omega_R^1 < \omega_R^2 < \omega_R^3$ . При  $\omega_R \rightarrow 0$  спектр превращается в  $\delta$ -функцию. (Согласно [113].)

моде. На рис. 2.10 изображена величина  $g_{\alpha}^d(\omega)$  для трех резонансных частот. Мы видим, что полуширина, которая определяется величиной  $\gamma$  из (2.2.57), стремится к нулю при  $\omega_R \rightarrow 0$ , а локальный спектр примеси становится равным  $g_{\alpha}^d(\omega) = (M/M^{\text{eff}}) \delta(\omega)$ .

Согласно (2.2.48), (2.2.49), (2.2.37) и (2.2.39), величины  $f^{\text{eff}}$  и  $M^{\text{eff}}$  могут быть вычислены с помощью функции Грина  $G^0$  идеальной решетки. Так как, вообще говоря, существует только численная информация о  $G^0$ , приближения для вычисления  $f^{\text{eff}}$  и  $M^{\text{eff}}$  без использования точных значений  $G^0$  представляют существенную ценность. Такие приближения читатель может найти в работе [113]. В этой статье описанный выше метод применяется к резонансным модам вблизи верхней границы зоны, а также к локализованным колебаниям.

#### 2.2.4. Малая конечная концентрация дефектов

Как обсуждалось в двух предыдущих разделах, изолированные примеси могут приводить к локализованным и резонансным колебаниям. Локализованные колебания характеризуются частотами, лежащими вне области спектра колебаний идеального кристалла, разрешенные колебания вблизи примеси ослаблены. Резонансные моды характеризуются существенным увеличением амплитуды колебаний вблизи дефекта для разрешенных колебаний в узкой области частот. Следуя работе [125], мы покажем здесь, что малая конечная концентрация

примесей приводит в образованию зоны локализованных мод, а не одной частоты локализованного колебания, а также к существенному увеличению плотности колебательных состояний вблизи резонанса.

Мы начнем с уравнения Дайсона (2.1.59). Вводя представление  $(\mathbf{k}j)$  следующим образом:

$$\langle G_{\alpha\alpha'}(l\mathbf{x}, l'\mathbf{x}', \omega) \rangle = [M^0(\mathbf{x}) M^0(\mathbf{x}')]^{1/2} N^{-1} \sum_{jj'\mathbf{k}} e_{\alpha}(\mathbf{x} | \mathbf{k}j) e_{\alpha'}^*(\mathbf{x}' | \mathbf{k}j') \times \\ \times \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))] \langle G_{jj'}(\mathbf{k}, \omega) \rangle, \quad (2.2.62)$$

$$\langle G_{jj'}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = N^{-1} \sum_{\substack{l\mathbf{x}\alpha \\ l'\mathbf{x}'\alpha'}} [M^0(\mathbf{x}) M^0(\mathbf{x}')]^{1/2} e_{\alpha}^*(\mathbf{x} | \mathbf{k}j) e_{\alpha'}(\mathbf{x}' | \mathbf{k}j') \times \\ \times \exp [-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))] \langle G_{\alpha\alpha'}(l\mathbf{x}, l'\mathbf{x}', \omega) \rangle, \quad (2.2.63)$$

$$\Sigma_{\alpha\alpha'}(l\mathbf{x}, l'\mathbf{x}', \omega) = [M^0(\mathbf{x}) M^0(\mathbf{x}')]^{1/2} N^{-1} \sum_{jj'\mathbf{k}} e_{\alpha}(\mathbf{x} | \mathbf{k}j) e_{\alpha'}^*(\mathbf{x}' | \mathbf{k}j') \times \\ \times \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))] \Sigma_{jj'}(\mathbf{k}, \omega), \quad (2.2.64)$$

и учитывая, что

$$G_{jj'}^0(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{jj'} [\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})]^{-1}, \quad (2.2.65)$$

как это следует из сравнения (2.2.62) и (2.1.39), мы приходим к уравнению Дайсона в виде

$$\langle G_{jj'}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \delta_{jj'} [\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})]^{-1} + \\ + \sum_{j''} [\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})]^{-1} \Sigma_{jj''}(\mathbf{k}, \omega) \langle G_{j''j'}(\mathbf{k}, \omega) \rangle. \quad (2.2.66)$$

В дальнейшем мы ограничимся случаем беспорядка масс в одноатомной кубической системе и будем пользоваться выражением для собственной энергии в одноузельном приближении, которое дается равенством (2.1.76) и (2.1.77). В этом случае мы имеем

$$\Sigma_{jj'}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{jj'} \Sigma(\omega), \quad (2.2.67)$$

где

$$\Sigma(\omega) = \frac{c\epsilon\omega^2}{1 - M^0\epsilon\omega^2(1 - c) G^0(\omega)}. \quad (2.2.68)$$

Здесь  $\epsilon = (M^0 - M)/M^0$  ( $M^0$  — масса атомов основной решетки,  $M$  — масса примесного атома),  $G^0(\omega) = G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega)$  (см. (2.2.24)), а  $c$  — концентрация примесей. Из (2.2.66) — (2.2.68) получаем

$$\langle G_{jj'}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \delta_{jj'} \langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle, \quad (2.2.69)$$

где

$$\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle = [\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k}) - \Sigma(\omega)]^{-1}. \quad (2.2.70)$$

В дальнейшем мы будем исследовать величину  $\text{Im}\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$ . Эта величина представляет особый интерес, так как она определяет неупругое рассеяние нейтронов (см. [ПЗ.95] с учетом (2.1.22); более детально см. [129]), через нее выражаются плотность колебательных состояний (см. (2.1.42)), а посредством  $\text{Im}\langle G(l\Gamma, \omega) \rangle$  (из (2.2.62) с учетом, что  $e(\mathbf{k}j)$  действительны для решетки Браве) – и спектр инфракрасного поглощения, и другие экспериментальные величины.

Используя выражение для  $G^0(\omega)$  (2.2.24) для собственной энергии, мы получаем

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum (\omega + i\epsilon) = \omega^2 [\Delta(\omega) - i\Gamma(\omega)] = \left. \begin{aligned} &= \frac{c\epsilon\omega^2[\alpha(\omega) - i\beta(\omega)]}{\alpha^2(\omega) + \beta^2(\omega)}, \end{aligned} \right\} \quad (2.2.71)$$

где

$$\alpha(\omega) = 1 - (1 - c) \epsilon \omega^2 \int_0^{\omega_1} \frac{d\omega' g^0(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (2.2.72)$$

$$\beta(\omega) = (1 - c) \epsilon \omega^2 \frac{\pi g^0(\omega)}{2\omega}. \quad (2.2.73)$$

Здесь  $g^0(\omega)$  – плотность состояний колебаний решетки идеального кристалла. Подставляя выражение для собственной энергии (2.2.71) в (2.2.70), находим

$$\text{Im}\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle = - \frac{\omega^2 \Gamma(\omega)}{[\omega^2(1 - \Delta(\omega)) - \omega_j^2(\mathbf{k})]^2 + [\omega^2 \Gamma(\omega)]^2}; \quad (2.2.74)$$

последнее справедливо для частот в области  $g^0(\omega)$ , когда  $\Gamma(\omega) \neq 0$ . Согласно (2.2.74), величина  $\text{Im}\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$  должна иметь пик при частоте  $\omega$ , удовлетворяющей условию

$$\omega^2(1 - \Delta(\omega)) - \omega_j^2(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.2.75)$$

В случае тяжелой примеси предполагается наличие дополнительного пика на частоте  $\omega_R$ , при которой величина  $\Delta(\omega)$ , или соответственно  $\alpha(\omega)$  обращаются в нуль (последнее условие соответствует условию резонанса (2.2.26), распространенному на случай конечной концентрации примесей). Если  $\omega_j(\mathbf{k})$  лежит вблизи резонансной частоты, оба пика близки и имеют одинаковый порядок по величине. Заметим, что резонансы имеют место при малых значениях  $g^0(\omega)$  и приводят к пику в

$\Gamma(\omega)$ . Так как, грубо говоря, плотность состояний  $g < \omega >$  пропорциональна  $\Gamma(\omega)$ , мы видим, что вблизи резонансной частоты  $g < \omega >$  существенно увеличивается по сравнению с  $g^0(\omega)$ . На рис. 2.11 показано соотношение между функциями  $g^0(\omega)$ ,  $\omega^2 \text{Re}G^0(\omega)$ ,  $\Delta(\omega)$  и  $\Gamma(\omega)$  для резонансной моды при наличии дефекта с  $\epsilon = -2$  в решетке меди.

Рассмотрим теперь мнимую часть функции Грина в той области  $g^0(\omega)$ , в которой  $\Gamma(\omega) = 0$ . В этом случае из (2.2.70) мы получаем

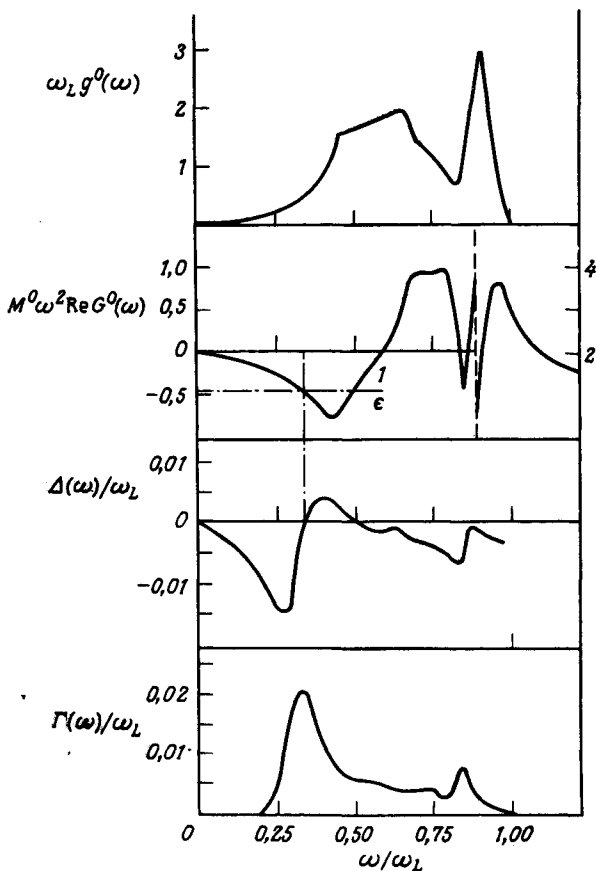


Рис. 2.11. Соотношение между функциями  $g^0(\omega)$ ,  $M^0 \omega^2 \text{Re}G^0(\omega)$ ,  $\Delta(\omega)$  и  $\Gamma(\omega)$  для примеси с  $\epsilon = -2$  в решетке Cu. Заметим, что помимо резонансной моды при  $\omega = 0,35 \omega_L$  ( $\omega_L$  — максимальная частота колебаний решетки Cu), существует зарождающийся резонанс при  $\omega = 0,86 \omega_L$ . При  $\omega > 0,9 \omega_L$  изменена шкала для  $M^0 \omega^2 \text{Re}G^0(\omega)$ . (Согласно [379].)

при  $\omega \rightarrow \omega + i\epsilon$ )

$$\begin{aligned}
 -\text{Im} \langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle &= \pi \delta[\omega^2(1 - \Delta(\omega)) - \omega_j^2(\mathbf{k})] = \\
 &= \pi \delta(\omega - \omega_l) / \left\{ \frac{d}{d\omega} [\omega^2(1 - \Delta(\omega)) - \omega_j^2(\mathbf{k})]_{\omega=\omega_l} \right\} = \\
 &= \pi \delta(\omega - \omega_l) / \left\{ 2\omega_l \left[ 1 - \frac{\Delta(\omega_l)}{\omega_l^2} \left( 1 - \frac{(1-c)\Delta(\omega_l)}{c} B(\omega_l) \right) \right] \right\} \approx \\
 &\approx \frac{c\pi\omega_l}{2(\omega_l^2 - \omega_j^2(\mathbf{k}))^2 B(\omega_l)} \delta(\omega - \omega_l), \tag{2.2.76}
 \end{aligned}$$

где  $\omega_l$  — решение уравнения

$$\omega_l^2(1 - \Delta(\omega_l)) - \omega_j^2(\mathbf{k}) = 0, \tag{2.2.77}$$

а

$$B(\omega) = \int_0^{\omega_L} d\omega' \omega'^2 g^0(\omega') / [\omega^2 - \omega'^2]^2. \tag{2.2.78}$$

Последняя строка в (2.2.76) получена в предположении очень малой концентрации  $c$ .

Дополнительный полюс в (2.2.76) имеет отношение к существованию локализованных колебаний. Заметим, что в случае изолированной примеси условие существования локализованной моды с частотой  $\omega_0$  имеет вид

$$M^0 \epsilon \omega_0^2 G^0(\omega_0) = 1, \tag{2.2.79}$$

а (2.2.77) можно переписать в следующей форме:

$$M^0 \epsilon \omega_l^2 G^0(\omega_l) = \left[ 1 - \frac{c\epsilon\omega_l^2}{\omega_l^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})} \right] \frac{1}{1-c}. \tag{2.2.80}$$

Здесь  $G^0(\omega)$  дается величиной  $\text{Re}G^0(\omega)$  из (2.2.24). Раскладывая  $\omega_l^2 G^0(\omega_l)$  по степеням  $(\omega_l - \omega_0)$  и учитывая (2.2.79) и (2.2.80), мы найдем выражение для частоты  $\omega_l$  через  $\omega_0$  в низшем порядке по  $c$

$$\omega_l - \omega_0 = \frac{c[\omega_j^2(\mathbf{k}) - (1-\epsilon)\omega_0^2]}{2\epsilon\omega_0 B(\omega_0) [\omega_0^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})]}. \tag{2.2.81}$$

Равенство (2.2.81) показывает, что для малой конечной концентрации дефектов вместо одной частоты локализованной моды появляется зона локализованных колебаний, ширина которой пропорциональна концентрации примесей. Однако нулевая ширина величины  $\text{Im} \langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$  в (2.2.76) не является правдоподобным результатом, так как это означа-

ло бы, что возбуждение типа плоской волны с волновым вектором  $k$  распространяется без затухания в неупорядоченной системе, что противоречит нашим ожиданиям. Как будет показано в следующем разделе, эта трудность устраняется в самосогласованной теории.

## 2.3. Колебания решетки смешанных кристаллов и сплавов

### 2.3.1. Экспериментальные результаты

Основные особенности в однофононных инфракрасном и комбинационном спектрах возникают из-за длинноволновых оптических фононов. Большинство смешанных кристаллов, изучавшихся до сих пор, представляют собой соединения типа  $AB_{1-c}C_c$ , где кристаллы предельных случаев АВ и АС имеют простую структуру с двумя атомами в элементарной ячейке. В отношении зависимости длинноволновых колебаний от концентрации можно в действительности различить два типа таких смешанных кристаллов, а именно одномодовые и двухмодовые кристаллы (см., например, обзоры [ 27, 92 ]).

Хорошими примерами одномодовых и двухмодовых кристаллов являются  $KCl_{1-c}Br_c$  и  $GaAs_cP_{1-c}$ . На рис. 2.12 и 2.13 показаны спектры отражений этих кристаллов. Мы видим, что  $KCl_{1-c}Br_c$  имеет одиночный пик отражения, положение которого непрерывно меняется с концентрацией от частоты пика отражения одного предельного состояния до другого, и величина пика имеет примерно постоянное значение. С другой стороны, для промежуточного отношения концентраций компонентов смеси в кристалле  $GaAs_cP_{1-c}$  проявляются два пика отражения с частотами, близкими к частотам пиков отражения предельных случаев. Величина каждого пика примерно пропорциональна мольной доле соответствующего компонента.

Помимо однозначных одно- и двухмодовых кристаллов существуют также и смешанно-модовые кристаллы, обнаруживающие в некоторой области состава двухмодовое поведение, а в остальной области — одномодовое. Более того, аналогичное поведение, помимо наблюдавшегося для длинноволновых фононов, существует и для фононов на границе зоны (см., например, [ 152 ]). Последнее можно наблюдать экспериментально, исследуя многофононные спектры.

Основная задача теперь — понять эти экспериментальные особенности. Простейшая попытка установить критерий для предсказания по-

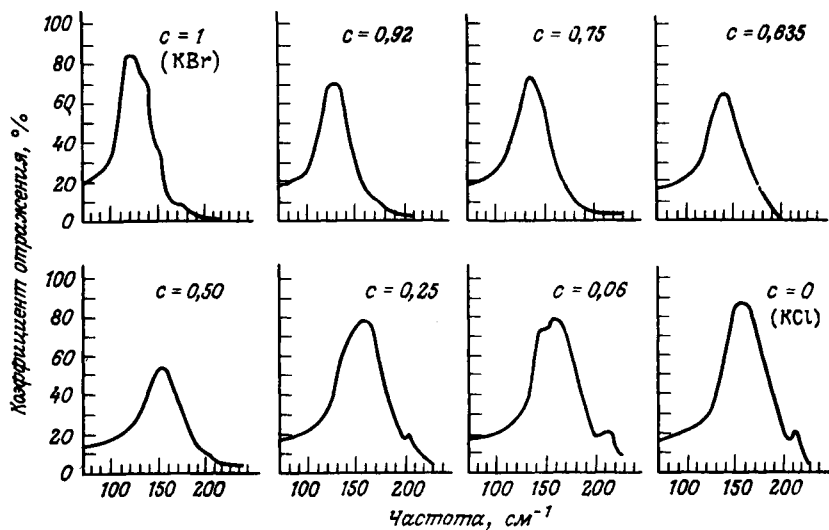


Рис. 2.12. Спектры отражений  $\text{KCl}_{1-c}\text{Br}_c$ , представляющие хороший пример одномодового поведения. (Согласно [139] .)

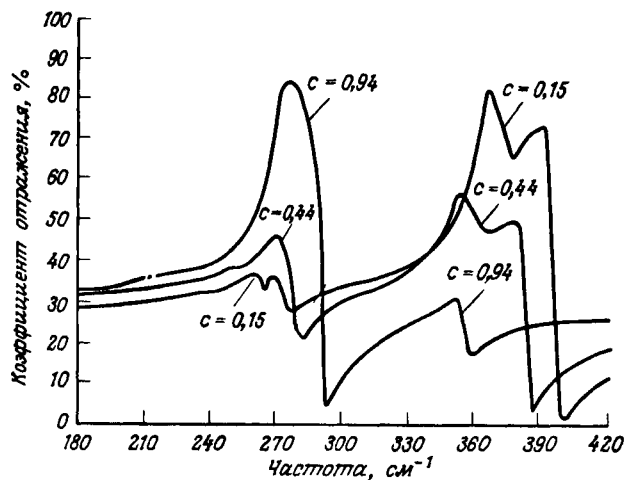


Рис. 2.13. Спектры отражений  $\text{GaAs}_c\text{P}_{1-c}$ , представляющие хороший пример двухмодового поведения. (Согласно [406.] .)

ведения мод основывается на исследовании характеристик собственных колебаний как функции отношения масс компонент смешанного кристалла. Ограничение исследования только влиянием изменения масс вытекает из того факта, что смешанный кристалл образуется только в том случае, когда силовые постоянные предельных кристаллов близки по величине. Для длинноволновых фононов такой критерий предсказывает двухмодовое поведение, если вблизи одного предельного состава легкие атомы примеси приводят к появлению локализованных колебаний и если вблизи другого предельного состава благодаря тяжелым примесям возникает щелевая мода. Эта ситуация хорошо иллюстрируется рис. 2.14 и 2.15, где для модели простой 48-атом-

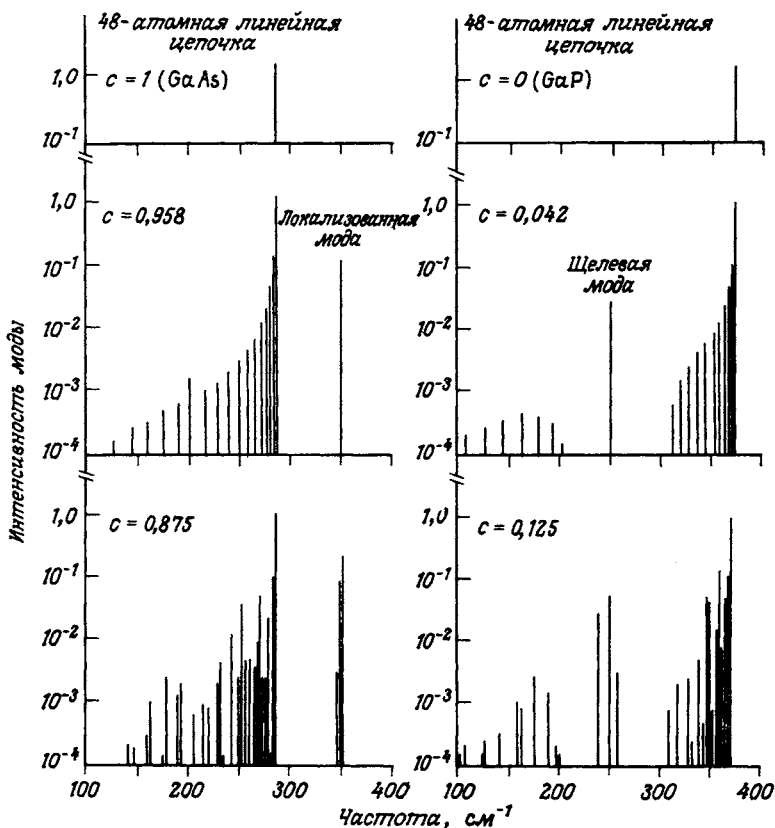


Рис. 2.14. Интенсивность поперечной моды для модели 48-атомной линейной цепочки  $\text{GaAs}_c\text{P}_{1-c}$ . (Согласно [27].)



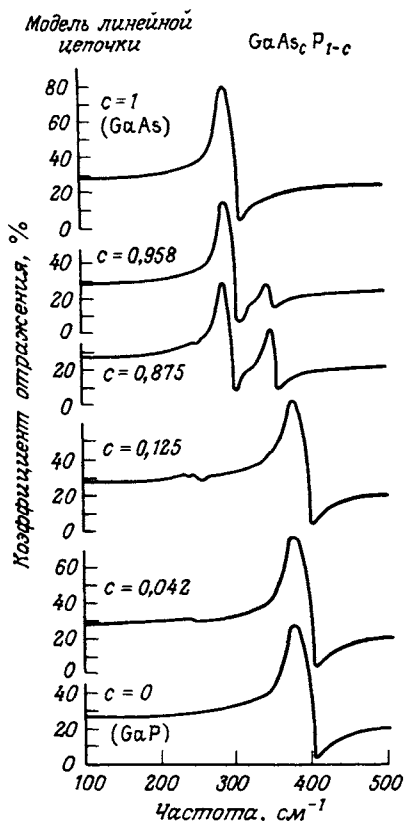


Рис. 2.15. Коэффициент отражения для модели 48-атомной линейной цепочки  $GaAs_cP_{1-c}$  (Согласно [27].)

ной линейной цепочки  $GaAs_cP_{1-c}$  изображены сила колебания (т.е. весовой фактор  $\delta$ -функций, появляющихся в спектральной плотности) и получающийся спектр отражений. Заметим однако, что в такой одномерной модели продольные моды отсутствуют и что в трехмерном кристалле зона в спектре отражения расположена в области частот между длинноволновыми колебаниями LO и TO. Следовательно, к предсказаниям на основе существования локализованных и щелевых мод, полученным с помощью одномерной модели, следует относиться с осторожностью. На рис. 2.16 показано поведение длинноволновых колебаний различных типов. Обсуждение поведения мод будет продолжено

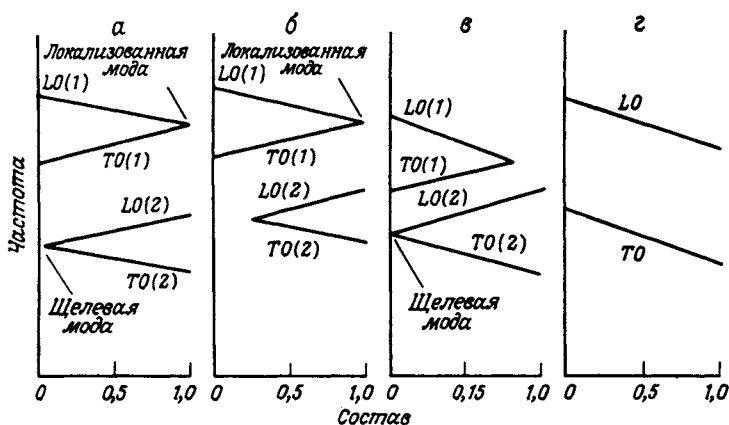


Рис. 2.16. Типы смешанного поведения кристаллов. а – разрешены как щелевая, так и локализованная моды (двухмодовое поведение); б – разрешена только локализованная мода (смешанно-модовое поведение); в – разрешена только щелевая мода (смешанно-модовое поведение); г – не разрешены ни щелевая, ни локализованная моды (одномодовое поведение).

в следующем разделе. Вообще говоря, основные особенности поведения мод в настоящий момент поняты довольно хорошо, по крайней мере количественно. Однако существуют некие тонкие детали в спектрах смешанных кристаллов, которые все еще представляют интересные объекты исследований.

Вернемся теперь к вкладу в однофононные инфракрасный и комбинационный спектры смешанных кристаллов от плотности состояний, определяемой примесями. Он возникает вследствие устранения правил отбора по импульсу ( $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ) кристалла совершенно аналогично случаю одиночного дефекта (см. разд. 2.2.2). Совсем не просто идентифицировать экспериментально такой вклад, потому что он может быть замаскирован вкладом зон с  $\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$ , зон резонансных мод, а также перекрытием однофононного и многофононного спектров. Для иллюстрации на рис. 2.17 изображена низкочастотная область спектра комбинационного рассеяния в смешанном кристалле  $\text{Ge}_{1-c}\text{Si}_c$ , где зона ниже  $120 \text{ см}^{-1}$  приписывается рассеянию ТА-фононов Ge благодаря наличию беспорядка, а ниже  $170 \text{ см}^{-1}$  – рассеянию ТА-фононов Si. Отметим, что остальные пики на этом рисунке идентифицируются как двухфонон-

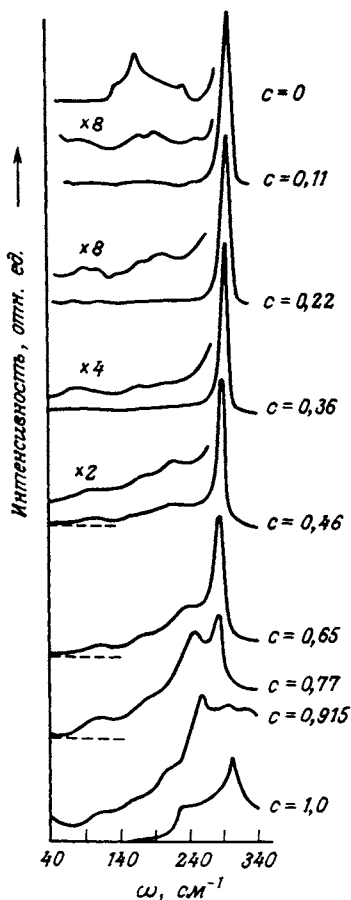


Рис. 2.17. Спектры первого и второго порядков комбинационного рассеяния в кристаллическом плаве  $\text{Ge}_{1-c}\text{Si}_c$  при  $T = 330 \text{ K}$  для  $\omega \leq 340 \text{ см}^{-1}$ . (Согласно [231].)

ные. Вклад плотности состояний в спектры будет также обсуждаться в последующих разделах.

### 2.3.2. Приближение виртуального кристалла и модель равных смещений

Как обсуждалось в предыдущем разделе, смешанные кристаллы можно классифицировать по отношению к зависимости от концентрации длинноволновых оптических фононов. Сейчас мы рассмотрим два простых

приближения для описания такой зависимости от концентрации: приближение когерентного потенциала (ПКП) и модель равных смещений (РС). В ПКП смешанный кристалл заменяется на упорядоченный кристалл с массами и силовыми постоянными, усредненными по конфигурационному пространству, в то время как в модели РСРС смешанный кристалл заменяется на упорядоченный кристалл с псевдоэлементарной ячейкой, также усредненной по конфигурационному пространству. Оказывается, что ПКП удобен для описания одномодового поведения, а РС — двухмодового.

Рассмотрим смешанный кристалл типа  $AB_{1-c}C_c$  и ограничимся для простоты одномерными системами. Последующая процедура может быть легко применена к системам высшей размерности. Согласно (2.1.27) и (1.3.52), функция Грина такой системы подчиняется уравнению

$$\begin{aligned} \omega^2 M(l\kappa) G(l\kappa, l'\kappa', \omega) = \\ = \delta_{l'l'} \delta_{\kappa\kappa'} + \sum_{l''\kappa'' (\neq l\kappa)} \Phi(l\kappa, l''\kappa'') [G(l''\kappa'', l'\kappa', \omega) - G(l\kappa, l'\kappa', \omega)], \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

где полагается, что подрешетка  $\kappa = 1$  полностью занята атомами А, а подрешетка  $\kappa = 2$  случайно занята атомами В, с концентрацией  $1 - c$  и атомами С с концентрацией  $c$ .

Используя числа заполнения, определяемые (2.1.66), можно выразить массы и силовые постоянные, входящие в (2.3.1), в следующем виде:

$$M(l\kappa) = \sum_j \eta_{(l\kappa)}^j M^j(\kappa), \quad (2.3.2)$$

$$\Phi(l\kappa, l'\kappa') = \sum_{jj'} \eta_{(l\kappa)}^j \eta_{(l'\kappa')}^{j'} \Phi^{jj'}(l\kappa, l'\kappa'). \quad (2.3.3)$$

Здесь индекс  $j$  пробегает значение от 1 до 3, и мы определяем  $M^1(1) = M_A$ ,  $M^2(1) = M^3(1) = M^1(2) = 0$ ,  $M^2(2) = M_B$ ,  $M^3(2) = M_C$ , где  $M_A$ ,  $M_B$  и  $M_C$  обозначают соответственно массы атомов А, В и С. Уравнение (2.3.3) основывается на предположении, что константа взаимодействия определяется только двумя атомами, которые оно связывает. Разумно предположить, что  $\Phi^{jj'}(l\kappa, l'\kappa') = \Phi^{jj'}(l - l'\kappa, \mathbf{R}\kappa')$ . Мы будем рассматривать взаимодействие между атомами как сумму короткодействующего отталкивания и дальнедействующей электростатической части. В двух- и трехмерных системах последняя часть приводит к расщеплению ЛО- и ТО-колебаний (см. разд. 1.5). Учет этого эф-

факта важен для интерпретации оптических спектров таких систем (см., например, [228]).

Усредняя (2.3.1), получаем следующие функции Грина:

$$\mathcal{G}(lx, l'x', \omega) \equiv \langle G(lx, l'x', \omega) \rangle, \quad (2.3.4)$$

$$\mathcal{G}_{xx''}^{j''}(lx, l'x', \omega) \equiv \langle \eta_{(l''x'')}^{j''} G(lx, l'x', \omega) \rangle / \langle \eta_{(l''x'')}^{j''} \rangle, \quad (2.3.5)$$

$$\mathcal{G}_{xx''}^{j''}{}_{xx'''}^{j'''}(lx, l'x', \omega) \equiv \frac{\langle \eta_{(l''x'')}^{j''} \eta_{(l'''x''')}^{j'''} G(lx, l'x', \omega) \rangle}{\langle \eta_{(l''x'')}^{j''} \eta_{(l'''x''')}^{j'''} \rangle}. \quad (2.3.6)$$

Здесь символ  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по конфигурационному пространству. Функции Грина (2.3.5) и (2.3.6) называются условно усредненными функциями Грина, потому что некоторые атомы при усреднении остаются фиксированными. Подставляя теперь (2.3.2) и (2.3.3) в (2.3.1) и усредняя результат, получаем

$$\begin{aligned} \omega^2 \sum_j M^j(x) c_x^j \mathcal{G}_x^j(lx, l'x', \omega) = \\ = \delta_{ll'} \delta_{xx'} + \sum_{\substack{l''x''(\neq lx) \\ jj''}} \Phi^{jj''}(lx, l''x'') c_x^j c_{x''}^{j''} \left[ \mathcal{G}_{xx''}^{jj''}(l''x'', l'x', \omega) - \mathcal{G}_{xx''}^{jj''}(lx, l'x', \omega) \right]; \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

здесь мы использовали (2.3.5), (2.3.6) и (2.1.96). Для рассматриваемого смешанного кристалла мы имеем  $c_1^1 = 1$ ,  $c_1^2 = c_1^3 = c_2^1 = 0$ ,  $c_2^2 = (1 - c)$ ,  $c_2^3 = c$ .

Мы видим, что уравнение (2.3.7) связывает две различные функции Грина. Следовательно, это уравнение нельзя решить без какого-либо удобного приближения. Заметим, что иерархию связанных уравнений для условно усредненных функций Грина (когда остаются фиксированными один, два, ... атома) можно получить из уравнения (2.3.1), если его умножить на  $\eta$  и произведения величин  $\eta$  и усреднить результирующие уравнения. Для решения нам нужно будет получить из этой иерархии конечный замкнутый набор уравнений. С этой целью обычно условно усредненную функцию Грина с  $n + 1$  фиксированными атомами заменяют на функцию с  $n$  фиксированными атомами. Самым грубым таким приближением является ПКП, которое состоит в полном пренебрежении различием между функциями Грина (2.3.4) – (2.3.6).

В ПКП уравнение (2.3.7) сводится к виду

$$\begin{aligned} \omega^2 \bar{M}(x) \mathcal{G}(lx, l'x', \omega) = \\ = \delta_{ll'} \delta_{xx'} + \sum_{l''x''(\neq lx)} \bar{\Phi}(lx, l''x'') [\mathcal{G}(l''x'', l'x', \omega) - \mathcal{G}(lx, l'x', \omega)], \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

где

$$\bar{M}(\kappa) = \sum_j c_x^j M^j(\kappa), \quad (2.3.9)$$

$$\bar{\Phi}(l\kappa, l'\kappa') = \sum_{jj'} \Phi^{jj'}(l\kappa, l'\kappa') c_x^j c_{x'}^{j'}. \quad (2.3.10)$$

Сравнивая (2.3.8) и (2.3.1), мы видим, что (2.3.8) описывает кристалл с усредненными массами (2.3.9) и усредненными силовыми постоянными (2.3.10).

Разложим теперь  $\mathcal{G}$  в ряд Фурье

$$\mathcal{G}(l\kappa, l'\kappa', \omega) = \frac{1}{N} \sum_k \mathcal{G}(\kappa\kappa', k, \omega) e^{ik[x(l\kappa) - x(l'\kappa')]}, \quad (2.3.11)$$

где  $N$  означает число атомов в подрешетке, а  $x(l\kappa)$  описывает положение атома ( $l\kappa$ ). Подставляя (2.3.11) в (2.3.8), мы получаем

$$\begin{aligned} \sum_{x''} \left\{ \omega^2 \bar{M}(\kappa) + \sum_{l''\kappa''} (1 - \delta_{ll''} \delta_{\kappa\kappa''}) \bar{\Phi}(l\kappa, l''\kappa'') \right\} \delta_{x\kappa''} - \\ - \sum_{l''\kappa''} (1 - \delta_{ll''} \delta_{\kappa\kappa''}) \bar{\Phi}(l\kappa, l''\kappa'') e^{ik[x(l''\kappa'') - x(l\kappa)]} \mathcal{G}(\kappa''\kappa', k, \omega) = \delta_{x\kappa'}. \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

Полюса  $\mathcal{G}$  или соответственно нули  $\det |\mathcal{G}^{-1}|$  определяют собственные частоты системы. Так как выражение в фигурных скобках в (2.3.12) — действительная матрица  $2 \times 2$ , мы получаем из равенства  $\det |\mathcal{G}^{-1}| = 0$  две фоновые ветви: акустическую и оптическую. Итак, ПКП приводит к возбуждениям типа плоской волны, которые не подавляются беспорядком. Но это противоречит тому факту, что такие возбуждения не могут быть собственными модами неупорядоченной системы, поскольку периодичность решетки отсутствует.

Исследуем сейчас длинноволновые колебания в ПКП. Для этого положим в (2.3.12)  $k \rightarrow 0$  и предположим для простоты, что взаимодействие существует только между ближайшими соседями. Если определить силовые постоянные  $F^{AB}$  и  $F^{AC}$  посредством

$$\begin{aligned} \Phi^{Aj}(l1, l2) = \Phi^{jA}(l2, l1) = \Phi^{Aj}(l1, (l-1)2) = \\ = \Phi^{jA}((l-1)2, l1) \equiv -F^{Aj}, \quad j = B, C, \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

то секулярное уравнение для длинноволновых колебаний примет вид

$$\begin{vmatrix} \omega^2 M_A - (1-c)F^{AB} - cF^{AC} & (1-c)F^{AB} + cF^{AC} \\ (1-c)F^{AB} + cF^{AC} & \omega^2[(1-c)M_B + cM_C] - (1-c)F^{AB} - cF^{AC} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.3.14)$$

Это уравнение имеет два корня:

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= 0 \quad (\text{акустическое колебание}), \\ \omega_2 &= \left[ ((1-c)F^{AB} + cF^{AC}) \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{(1-c)M_B + cM_C} \right) \right]^{1/2} \end{aligned} \right\} (2.3.15)$$

(оптическое колебание).

Следовательно, ПКП для любой концентрации дает одну длинноволновую оптическую моду. Поэтому это приближение может быть использовано только для объяснения (но не для предсказания) одномодового поведения. Оно представляет собой наиболее грубую интерполяционную схему во всей области концентраций.

Возвратимся к модели РССЭ. Снова начнем с уравнения (2.3.1). Заменяя в этом уравнении массы и силовые постоянные с помощью (2.3.2) и (2.3.3), умножая получившееся уравнение на  $\eta_{lx}^j$  и усредняя его, мы имеем

$$\begin{aligned} \omega^2 M^i(x) \mathcal{S}_x^j(lx, l'x', \omega) &= \delta_{ll'} \delta_{xx'} + \sum_{\substack{l''x''( \neq lx) \\ j''}} \Phi^{jj''}(lx, l'x'') \times \\ &\times \frac{\langle \eta_{lx}^j \eta_{l''x''}^{j''} \rangle}{\langle \eta_{lx}^j \rangle} \left[ \mathcal{S}_{xx''}^{jj''}(l'x'', l'x', \omega) - \mathcal{S}_{xx''}^{jj''}(lx, l'x', \omega) \right]. \end{aligned} \quad (2.3.16)$$

Здесь иерархическая система уравнений, упомянутая выше, разбивается с помощью следующего приближения в (2.3.16):

$$\mathcal{S}_{xx''}^{jj''}(lx, l'x', \omega) \approx \mathcal{S}_x^j(lx, l'x', \omega). \quad (2.3.17)$$

Это представляет собой одноузельное приближение, так как атомы, оставленные фиксированными при усреднении, не "чувствуют", является ли другой атом также фиксированным или нет. То есть мы пренебрегаем соответствующими корреляциями между двумя или более атомами. С помощью (2.3.17) уравнение (2.3.16) приобретает вид

$$\begin{aligned} \omega^2 M^i(x) \mathcal{S}_x^j(lx, l'x', \omega) &= \delta_{ll'} \delta_{xx'} + \sum_{\substack{l''x''( \neq lx) \\ j''}} \Phi^{jj''}(lx, l'x'') c_{x''}^{j''} \times \\ &\times \left[ \mathcal{S}_{x''}^{jj''}(l'x'', l'x', \omega) - \mathcal{S}_x^j(lx, l'x', \omega) \right], \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

где также использовано (2.1.96).

Заметим, что в (2.3.18) входит только один элемент функции Грина  $\mathcal{S}_{x''}^{jj''}(l'x'', l'x', \omega)$  с  $l'' = l$  и  $x'' = x$ . Но при выводе приближений ПУТ и ПКП (см. разд. 2.3.4) помимо таких диагональных элемен-

тов мы должны также учитывать недиагональные элементы (см. [ 61]).

Величину  $\mathcal{S}_x^j(l\kappa, l'\kappa', \omega)$ , можно разложить в ряд Фурье аналогично  $\mathcal{G}(l\kappa, l'\kappa', \omega)$  в (2.3.11). Уравнение (вытекающее из (2.3.18)) для соответствующих коэффициентов Фурье имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{x''j''} \left\{ \left[ \omega^2 M^j(x) + \sum_{l''\kappa''j''} (1 - \delta_{l''\kappa''\delta_{xx''}}) c_{x''}^{j''} \Phi^{jj''}(l\kappa, l''\kappa'') \right] \delta_{xx''} \delta_{jj''} - \right. \\ \left. - c_{x''}^{j''} \sum_{l''} (1 - \delta_{l''\kappa''\delta_{xx''}}) \Phi^{jj''}(l\kappa, l''\kappa'') e^{ik(x(l''\kappa'') - (l\kappa))} \right\} \times \\ \times \mathcal{S}^{j''}(x''\kappa', k, \omega) = \delta_{xx'}. \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

Вводя функцию Грина  $g^{jj'}$  с помощью равенства

$$\sum_{x''j''} \{ \dots \} g^{jj''}(x''\kappa', k, \omega) = \delta_{xx'} \delta_{jj'}, \quad (2.3.20)$$

где  $\{ \dots \}$  означает выражение в фигурных скобках в (2.3.19), получаем.

$$\mathcal{S}(x\kappa', k, \omega) = \sum_j c_x^j \mathcal{S}^j(x\kappa', k, \omega) = \sum_{jj'} c_x^j g^{jj'}(x\kappa', k, \omega). \quad (2.3.21)$$

Таким образом, собственные частоты системы могут быть определены из уравнения  $\det | \{ \dots \} | = 0$ , потому что полюса функций  $\mathcal{G}$  и  $g^{jj'}$  совпадают. Так как  $\{ \dots \}$  — действительная матрица  $3 \times 3$ , уравнение  $\det | \{ \dots \} | = 0$  дает три ветви незатухающих фононов: одну акустическую и две оптические.

Секулярное уравнение, вытекающее из (2.3.19), совпадает с уравнением для собственных значений для кристалла с псевдоэлементарной ячейкой, составленной из атомов А,  $(1 - c)В$  и  $cС$  (рис. 2.18). Атомы В и С расположены в тех же самых узлах псевдоэлементарной ячейки. В уравнение движения для такой системы массы и силовые постоянные входят с весом, равным концентрации рассматриваемых атомов. Для более детального ознакомления с формулировкой такой модели псевдоэлементарной ячейки и строгим вычислением с ее помощью дисперсионных кривых отошлем читателя к работе [ 401].

Рассмотрим теперь длинноволновый предел уравнения (2.3.19). Предположим, что межатомные силы простираются вплоть до вторых соседей. С помощью

$$\begin{aligned} \Phi^{jj'}(l2, (l+1)2) &= \Phi^{j'j}((l+1)2, l2) = \Phi^{jj'}(l2, (l-1)2) = \\ &= \Phi^{j'j}((l-1)2, l2) \equiv -F^{jj'}/2, \quad j, j' = В, С, \end{aligned} \quad (2.3.22)$$



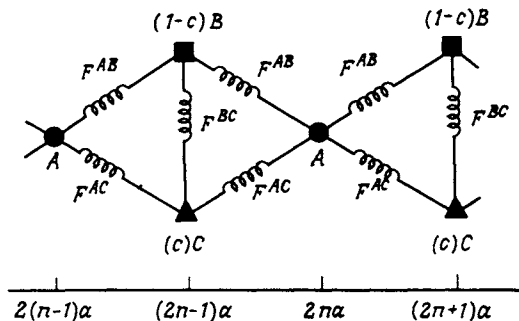


Рис. 2.18. Псевдоэлементарная ячейка смешанной двухатомной цепочки  $AB_{1-c}C_c$ . (Согласно [401].)

и (2.3.13) мы получаем из (2.3.19) секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} \omega^2 M_A - (1-c)F^{AB} - cF^{AC} & (1-c)F^{AB} & cF^{AC} \\ F^{AB} & \omega^2 M_B - F^{AB} - cF^{BC} & cF^{BC} \\ F^{AC} & (1-c)F^{BC} & \omega^2 M_C - F^{AC} - (1-c)F^{BC} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.3.2)$$

Это уравнение идентично секулярному уравнению, полученному в работе [91] для модели РС, которая представляет собой описанную выше модель псевдоэлементарной ячейки для  $k = 0$ . Интересно отметить, что (2.3.23) не содержат силовых постоянных  $F^{AA}$ ,  $F^{BB}$  и  $F^{CC}$  для вторых соседей. Вклад этих силовых постоянных, возникающий из первого и второго члена в фигурных скобках (2.3.19), при  $k = 0$  сокращается. Это отражает тот факт, что в рассматриваемом приближении при  $k = 0$  все атомы данного типа колеблются в фазе, как и в идеальном кристалле. Эти равные смещения и являются основой предположения при выводе (2.3.23) с помощью РС модели. Здесь этот результат вытекает из разбиения (2.3.17).

Уравнение (2.3.23) имеет три корня, причем один из них равен нулю (акустическая мода). Вблизи предельного случая кристалла одна из остающихся двух мод представляет собой колебание примеси, в то время как вторая является оптическим колебанием. Для системы, обнаруживающей двухмодовое поведение, колебание примеси представляет собой локальное колебание, когда состав смеси близок к одному

предельному случаю, и щелевую моду — когда к другому. Применение РС-метода к одно- и смешанномодовым системам требует дополнительного предположения, которое, вообще говоря, не очень убедительно. В первом случае, например, полагают, что колебанием примеси является резонансная мода, а во втором случае, по-видимому, более подходит комбинация резонансной и щелевой или локализованной мод. Преимущества модели РС таковы: 1) двухмодовое поведение может быть объяснено, 2) может быть учтено изменение силовых постоянных, 3) возможна интерполяция на всю область концентраций. Недостатки же этой модели следующие: 1) все колебания описываются незатухающими возбуждениями типа плоских волн независимо от того, является ли данная мода примесной или зонной, 2) сравнение с экспериментом дает для силовой постоянной  $F^{BC}$  для взаимодействия атомов, следующих за ближайшими соседями, величину, вообще говоря, того же самого порядка, что и силовые постоянные для ближайших соседей. Для критического изучения модели РС отошлем читателя, например, к работам [192, 249]; см. также примечание на с. 000.

### 2.3.3. Колебания, активированные беспорядком, в инфракрасном и комбинационном спектрах

Как уже отмечалось в разд. 2.3.1, однофононные спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в неупорядоченных системах иногда недвусмысленно показывают наличие мод, активированных беспорядком. В частности, такие спектры могут отражать некоторые особенности плотности колебательных состояний. Прежде чем рассматривать детально данное явление, приведем некоторые основные формулы для комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения.

Используя (ПЗ.56), (ПЗ.57), (2.1.45) и (2.1.22), мы получаем следующее выражение для сечения (нерезонансного) однофононного комбинационного рассеяния:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega} = \frac{\omega_s}{\omega_1} \left( \frac{e}{mc} \right)^4 \sum_{\alpha\alpha'\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} e_{\alpha}^s e_{\alpha'}^i I_{\alpha\alpha'\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}(\omega_s - \omega_1) e_{\bar{\alpha}}^s e_{\bar{\alpha}'}^i, \quad (2.3.24)$$

где

$$I_{\alpha\alpha'\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}(\omega) = -\frac{\hbar}{\pi} n(\omega) \sum_{l\kappa\beta} \sum_{\bar{l}\bar{\kappa}\bar{\beta}} P_{\alpha\alpha',\beta}^{(1)}(l\kappa) P_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}',\bar{\beta}}^{(1)}(\bar{l}\bar{\kappa}) \times \\ \times \text{Im } G_{\beta\bar{\beta}}(l\kappa, \bar{l}\bar{\kappa}, \omega + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow +0, \quad (2.3.25)$$

и

$$n(\omega) = [e^{\hbar\omega\beta} - 1]^{-1}. \quad (2.3.26)$$

Здесь  $n(\omega)$  обозначает среднее число фононов с частотой  $\omega$  (см. 1.4.50);  $e_{\alpha}^i$  и  $e_{\alpha}^s$  — это  $\alpha$ -я декартова компонента векторов поляризации соответственно падающего и рассеянного света;  $\omega_i$  и  $\omega_s$  — частоты падающего и рассеянного света, а  $P_{\alpha\alpha',\beta}^{(1)}(l\kappa)$  — коэффициент разложения первого порядка (по компоненте смещения  $u_{\beta}(l\kappa)$ ),  $\alpha\alpha'$  — компоненты тензора поляризуемости. Таким образом, для  $\omega = \omega_s - \omega_i > 0$  величина  $I(\omega)$  из (2.3.25) пропорциональна числу фононов  $n(\omega)$  и описывает стоксову компоненту спектра. Если  $\omega$  отрицательна, то, вследствие того что  $\text{Im}G(-|\omega|) = -\text{Im}G(|\omega|)$  (см. (2.1.22) и (2.1.45)), сечение рассеяния пропорционально  $-n(-|\omega|) = n(|\omega|) + 1$  и описывает антистоксову компоненту.

Коэффициент однофононного инфракрасного поглощения дается выражением (см. (П3.20), (П3.21) или (2.2.10) соответственно)

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi\omega n}{c'} \frac{1}{V} \sum_{l\kappa\beta} M_{\alpha,\beta}^{(1)}(l\kappa) M_{\alpha,\bar{\beta}}^{(1)}(\bar{l}\bar{\kappa}) \times \\ \times \text{Im } G_{\beta\bar{\beta}}(l\kappa, \bar{l}\bar{\kappa}, \omega + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (2.3.27)$$

Здесь  $M_{\alpha,\beta}^{(1)}(l\kappa)$  — коэффициент разложения (относительно  $u_{\beta}(l\kappa)$ ) первого порядка  $\alpha$ -й компоненты электрического дипольного момента (т.е. эффективный заряд).

Таким образом, мы видим, что однофононное комбинационное рассеяние и инфракрасное поглощение описываются выражением типа

$$O(\omega) \propto - \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\alpha'}} Q_{\alpha}(l\kappa) Q_{\alpha'}(l'\kappa') \text{Im } G_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega), \quad (2.3.28)$$

где величина  $Q$  представляет собой коэффициент разложения первого порядка либо величины поляризуемости, либо дипольного момента.

Согласно известной концепции усреднения по конфигурационному пространству, мы должны усреднить (2.3.28):

$$\langle O(\omega) \rangle \propto - \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\alpha'}} \langle Q_{\alpha}(l\kappa) Q_{\alpha'}(l'\kappa') \text{Im } G_{\alpha\alpha'}(l\kappa, l'\kappa', \omega) \rangle; \quad (2.3.29)$$

здесь  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение по конфигурационному пространству. Так как, вообще говоря, беспорядок влияет и на электронные свойства и на колебательные, процедура усреднения действует одновременно и на величины  $Q$  (причем последние зависят от электронных свойств), и на величину  $\text{Im} \mathbf{G}$ , которая определяется динамикой решетки. Однако такая сложная процедура до сих пор не выполнена. Поэтому мы ограничимся здесь изучением некоторых простых специальных случаев, когда беспорядок влияет либо на электронные, либо на динамические свойства системы.

Вначале предположим, что беспорядок действует только на величины  $Q$ . В частности, мы полагаем, что

$$Q_\alpha(l\kappa) = \sum_j \eta_{(l\kappa)}^j Q_\alpha^j(\kappa), \quad (2.3.30)$$

где  $\eta_{(l\kappa)}^j$  — числа заполнения, определяемые соотношением (2.1.66). Равенство (2.3.30) основывается на предположении о том, что величина  $Q_\alpha(l\kappa)$  зависит только от типа атома на узле  $(l\kappa)$ . Это предположение подразумевает, что волновые функции, определяющие  $Q_\alpha(l\kappa)$ , достаточно хорошо локализованы на узле  $(l\kappa)$ .

Подставляя (2.3.30) в (2.3.28) и учитывая

$$\langle \eta_{(l\kappa)}^j \eta_{(l'\kappa')}^{j'} \rangle = c_\kappa^j c_{\kappa'}^{j'} (1 - \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'}) + c_\kappa^j \delta_{jj'} \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'}, \quad (2.3.31)$$

получаем

$$\begin{aligned} \langle O(\omega) \rangle \propto & - \sum_{jj' \kappa \kappa'} c_\kappa^j c_{\kappa'}^{j'} Q_\alpha^j(\kappa) Q_\alpha^{j'}(\kappa') \sum_{ll'} \text{Im} G_{\alpha\alpha}^0(l\kappa, l'\kappa', \omega) - \\ & - \sum_{jj' \kappa \alpha \alpha'} (c_\kappa^j \delta_{jj'} - c_\kappa^j c_{\kappa'}^{j'}) Q_\alpha^j(\kappa) Q_\alpha^{j'}(\kappa) \sum_l \text{Im} G_{\alpha\alpha}^0(l\kappa, l\kappa, \omega). \end{aligned} \quad (2.3.32)$$

Здесь  $c_\kappa^j$  — концентрация атома типа  $j$  в подрешетке  $\kappa$ . Выражая  $\mathbf{G}^0$  в (2.3.32) с помощью  $(\mathbf{k}j)$ -представления (2.1.39) и используя (2.1.21) и (1.3.65), записываем величину  $\langle O(\omega) \rangle$  в виде

$$\begin{aligned} \langle O(\omega) \rangle \propto & \sum_{jj' \kappa \kappa' \alpha \alpha'} \frac{c_\kappa^j c_{\kappa'}^{j'} Q_\alpha^j(\kappa) Q_\alpha^{j'}(\kappa')}{[M^0(\kappa) M^0(\kappa')]^{1/2}} N \sum_j e_\alpha(\kappa | 0\bar{j}) e_\alpha^*(\kappa' | 0\bar{j}) \delta(\omega^2 - \omega_{\bar{j}}^2(0)) + \\ & + \sum_{jj' \kappa \alpha \alpha'} (c_\kappa^j \delta_{jj'} - c_\kappa^j c_{\kappa'}^{j'}) \frac{Q_\alpha^j(\kappa) Q_\alpha^{j'}(\kappa')}{M^0(\kappa)} \sum_{\mathbf{k}\bar{j}} e_\alpha(\kappa | \mathbf{k}\bar{j}) e_\alpha^*(\kappa | \mathbf{k}\bar{j}) \delta(\omega^2 - \omega_{\bar{j}}^2(\mathbf{k})). \end{aligned} \quad (2.3.33)$$

Первый член в правой части (2.3.33) описывает вклад в спектр длинноволновых оптических фононов. Такой вклад хорошо известен для иде-

ального кристалла (см. (1.4.13)). Он описывает колебания, активированные беспорядком. Заметим, что, как и ожидалось, этот член обращается в нуль, если  $Q_{\alpha}^j(x)$  не зависит от  $j$ , т.е. для идеального кристалла.

Рассмотрим теперь, как примеси влияют на комбинационный и инфракрасный спектры, поскольку они влияют и на динамику решетки. С этой целью используем представление (2.1.38) для величины  $G$ , входящей в (2.3.28). Итак, мы имеем

$$O(\omega) \propto \sum_{\substack{l\kappa \\ l'\kappa'}} \frac{Q_{\alpha}(l\kappa) Q_{\alpha'}(l'\kappa')}{(M(l\kappa) M(l'\kappa'))^{1/2}} \sum_s B_{\alpha}^{(s)}(l\kappa) B_{\alpha'}^{(s)}(l'\kappa') \delta(\omega^2 - \omega_s^2), \quad (2.3.34)$$

где  $B^{(s)}(l\kappa)$  есть  $s$ -й (действительный) ортонормированный собственный вектор динамической матрицы, а  $\omega_s$  — соответствующая собственная частота. Следуя работе [149], мы предположим следующее: 1) существуют группы собственных векторов, связанных друг с другом общими особенностями, например одинаковым движением атомов, 2) существует однозначное соответствие между собственными частотами и собственными векторами. Последнее предположение основывается на предпосылке, что в неупорядоченных системах не существует строгого вырождения собственных значений.

Обозначим каждую группу собственных векторов индексом зоны  $j = 1, \dots, J$ , а с помощью  $N_j$  обозначим число собственных векторов в каждой зоне. Частоты  $j$ -й зоны пронумерованы в порядке возрастания и обозначены через  $\omega_{ji}$ , где  $i = 1, 2, \dots, N_j$ . Согласно второму предположению, мы можем написать  $B^{(ji)}(l\kappa) = B^j(l\kappa, \omega_{ji}^2)$ . Вводя плотность состояний  $j$ -й подзоны

$$G_j(\omega^2) = \sum_{i=1}^{N_j} \delta(\omega^2 - \omega_{ji}^2) / \sum_{j=1}^J N_j, \quad (2.3.35)$$

можем переписать (2.3.34) в виде

$$O(\omega) \propto \sum_j D_j(\omega^2) G_j(\omega^2), \quad (2.3.36)$$

где

$$D_j(\omega^2) = \left[ \sum_{l\kappa} Q_{\alpha}(l\kappa) B_{\alpha}^j(l\kappa, \omega^2) / (M(l\kappa))^{1/2} \right]^2 \quad (2.3.37)$$

есть частотно-зависящий коэффициент взаимодействия. Таким образом, комбинационный и инфракрасный спектры могли бы показать ряд пиков, величина которых была бы пропорциональна плоскости колеба-

тельных состояний соответствующей подзоны. Однако форма такого пика в существенно более сильной степени может определяться частотной зависимостью коэффициента взаимодействия, чем плотностью состояний подзоны (см. также [ 214 ] и ссылки там).

Следовательно, особенности в комбинационном и инфракрасном спектрах, индуцированные беспорядком, могут возникать из-за влияния дефектов на электронную структуру, а также на динамику решетки. Вообще говоря, можно ожидать, что оба этих механизма действуют одновременно.

Заслуживает внимания тот факт, что нарушение обычных правил отбора по импульсу  $\hbar$  в спектре кристалла наблюдалось не только в смешанных кристаллах, но и в кристаллах с изолированными дефектами (см. разд. 2.2), в аморфных веществах (см. разд. 3.3, а также [ 60 ] и ссылки там), в сверхионных проводниках [ 6, 82 ] и в магнитных полупроводниках, где это нарушение связано со спиновым беспорядком [ 434 ]. Активация колебаний беспорядком все еще остается интересной теоретической и экспериментальной задачей [ 52, 88 ].

Мы завершим этот раздел исследованием указанной проблемы с помощью простой точно решаемой модели неупорядоченной решетки. Эта модель представляет собой линейную цепочку с бесконечной массой атомов одного сорта. Для вычисления функций Грина решетки нам необходимо найти собственные состояния и собственные частоты следующего уравнения движения атомов в островке из  $L$  атомов конечной массы, который ограничен двумя бесконечно тяжелыми атомами (см. (1.3.2)):

$$[M\omega^2 - 2\gamma] u(l) + \gamma u(l+1) + \gamma u(l-1) = 0 \quad (2.3.38)$$

с граничными условиями

$$u(0) = u(L+1) = 0, \quad (2.3.39)$$

где  $u(l)$  обозначает смещение атома в узле  $la$  ( $a$  – постоянная решетки,  $l = 0, 1, \dots, L+1$ ),  $\gamma$  – силовая постоянная между ближайшими соседями, а  $M$  – масса атома (конечная). Вводя смещение, зависящее от массы (см. (1.3.8)) и решая задачу на собственные значения, мы находим следующие собственные состояния и собственные значения:

$$B^{(s)}(l) = \sqrt{\frac{2}{L+1}} \sin(sla), \quad (2.3.40)$$

$$\omega_s^2 = \omega_M^2 \sin^2(sa/2), \quad (2.3.41)$$

где

$$s = \frac{m\pi}{(L+1)a}, \quad m = 1, 2, \dots, L; \quad \text{и} \quad \omega_M = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}}. \quad (2.3.42)$$

Подставляя эти решения в функцию Грина (2.1.38), мы получаем решеточную функцию Грина  $G_L(l, l', \omega)$  для островка с  $L$  атомами конечной массы. Если беспорядок не влияет на электронную структуру, то  $Q_\alpha(l, \lambda)$  в (2.3.29) не зависит от  $l$ , и мы видим, что  $O(\omega)$  определяется конфигурационным средним величины  $A_L(\omega^2) \equiv -\sum_{ll'} \text{Im} G_L(ll', \omega)$ , которая в сущности представляет собой так называемую спектральную плотность (см. (2.3.86)) при  $k = 0$ . Далее, нам необходимо найти функцию  $G_L(\omega^2) = -\sum_l \text{Im} G_L(l, l, \omega)$ , конфигурационное среднее которой определяет колебательную плотность состояний.  $A_L(\omega^2)$  и  $G_L(\omega^2)$  даются выражениями

$$A_L(\omega^2) = \frac{\pi}{M} \frac{2}{L+1} \sum_{\substack{s \\ (m \text{ нечет})}} \cot^2(sa/2) \delta(\omega^2 - \omega_s^2), \quad (2.3.43)$$

$$G_L(\omega^2) = \frac{\pi}{M} \sum_s \delta(\omega^2 - \omega_s^2). \quad (2.3.44)$$

**Усреднение** проводится с помощью весовой функции

$$f(L) = N(1-c)^2 c^L, \quad (2.3.45)$$

которая описывает вероятность существования островка из  $L$  атомов конечной массы. Функция  $f(L)$  нормирована следующим образом:

$$\sum_L L f(L) = cN, \quad (2.3.46)$$

где  $c$  — концентрация атомов конечной массы, а  $N$  — полное число атомов в цепочке. С помощью (2.3.45) мы получаем для средних значений  $A_L(\omega^2)$  и  $G_L(\omega^2)$

$$\langle A(\omega^2) \rangle = \frac{2}{M} \frac{\omega_M}{\omega^3} \sqrt{1 - \omega^2/\omega_M^2} \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} f(L) \delta(2n - 1 - 2(L+1)\lambda), \quad (2.3.47)$$

$$\langle G(\omega^2) \rangle = \frac{1}{M} [\omega_M \omega \sqrt{1 - \omega^2/\omega_M^2}]^{-1} \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} f(L) (L+1) \delta(n - 2(L+1)\lambda), \quad (2.3.48)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{\omega}{\omega_M} \leq 1/2. \quad (2.3.49)$$

Для данной частоты  $\omega$  различные комбинации величин  $n$  и  $L$  могут дать ненулевой вклад в (2.3.47) и (2.3.48). Чтобы учесть это, подставим

$$\sum_{p/q} \delta_{\lambda, p/q} = 1 \quad (2.3.50)$$

в правую часть этих уравнений. В (2.3.50)  $p/q$  представляет собой несократимую дробь. При вычислении  $\langle A(\omega^2) \rangle$  мы можем положить  $2n - 1 = (2k + 1)p$ ,  $2(L + 1) = (2k + 1)q$ , где  $k = 0, 1, \dots$ , и заменить суммирование по  $L$  и  $n$  на суммирование по  $k$ . Таким образом, окончательно мы получаем

$$\langle A(\omega^2) \rangle = \frac{N}{M} \frac{(1-c)^2}{c} \frac{\omega_M}{\omega^3} \sqrt{1 - \omega^2/\omega_M^2} \sum_{\substack{p(\text{нечет}) \\ q(\text{чет})}} \frac{1}{q} \ln \frac{1 + c^{q/2}}{1 - c^{q/2}} \delta(p/q - \lambda) \quad (2.3.51)$$

и аналогично

$$\begin{aligned} \langle G(\omega^2) \rangle &= \frac{N(1-c)^2}{M2c\omega_M\omega \sqrt{1 - \omega^2/\omega_M^2}} \times \\ &\times \left\{ \sum_{\substack{p(\text{нечет}) \\ q(\text{чет})}} \frac{c^{q/2}}{1 - c^{q/2}} \delta(p/q - \lambda) + \sum_{\substack{p(\text{произв}) \\ q(\text{нечет})}} \frac{c^q}{1 - c^q} \delta(p/q - \lambda) \right\}. \end{aligned} \quad (2.3.52)$$

Данную процедуру легко также обобщить на двухатомную цепочку, в которой один сорт атомов случайно заменен атомами с бесконечной массой [62]. Двухатомная цепочка как модель имеет то достоинство, что в ней также можно исследовать влияние беспорядка на оптическую зону. Результаты такого исследования показаны на рис. 2.19. Для сравнения на этом рисунке также показаны результаты вычисления с помощью ПКП и кластерного приближения (см. разд. 2.3.4). Мы видим, что беспорядок сильно размывает  $\delta$ -функции, характеризующие спектральную плотность идеальной цепочки. Некое соответствие между спектральной плотностью колебательных состояний существует, но и различаются эти величины довольно сильно.

### 2.3.4. Приближение усредненной $t$ -матрицы и приближение когерентного потенциала

В разд. 2.1.3 было рассмотрено приближение одного узла в рамках теории многократного рассеяния. При таком подходе не учитывается любое явное влияние одного рассеивающего центра на другой. Индиви-



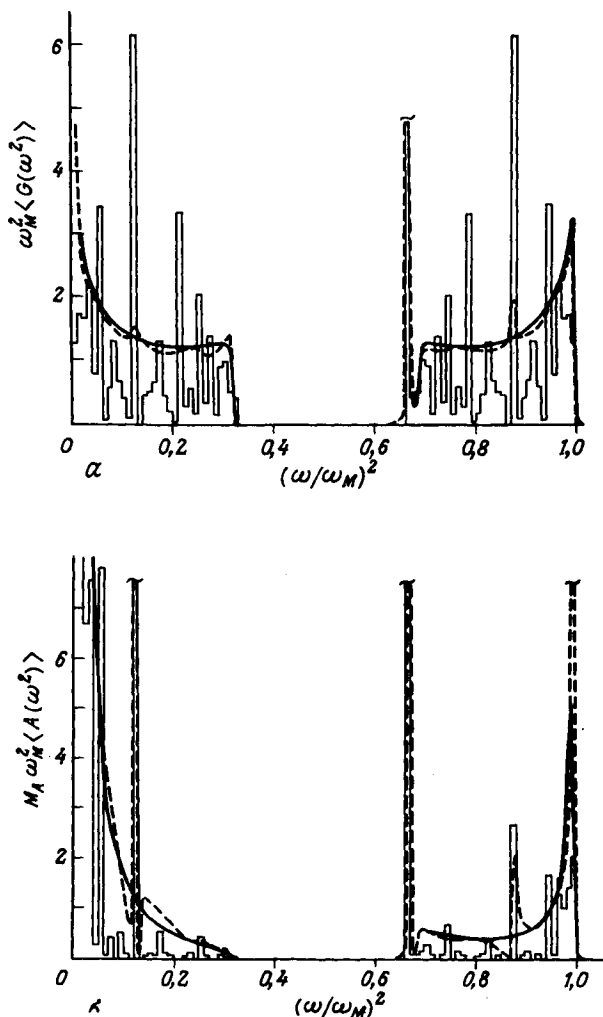


Рис. 2.19. а — плотность колебательных состояний  $\langle G(\omega^2) \rangle$ ; б — спектральная плотность  $\langle A(\omega^2) \rangle$  для одномерного сплава  $AB_{1-c}C_c$  ( $c = 0,3$ , отношение масс  $M_A/M_B = 1/2$ ). Вычислено (для  $M_C = \infty$ ) по формулам, аналогичным (2.3.47) и (2.3.48) (гистограмма) и (для  $M_C = 50 M_B$ ) в ПКП (сплошная кривая) и с помощью кластерного метода (штриховая кривая). (Согласно [62].)

дуальные рассеивающие атомы при этом рассматриваются как помещенные в некоторую эффективную среду, выбор которой остается произвольным. Теперь мы остановимся на следующем двухузельном приближении: приближении усредненной  $t$ -матрицы (ПУТ) и приближении когерентного потенциала (ПКП). В ПУТ на эффективную среду накладывается условие, чтобы она воспроизводила усредненную  $t$ -матрицу для каждого атома. В ПКП эффективная среда подбирается самоогласованным образом из требования, чтобы  $t$ -матрица для рассеяния от более чем одного рассеивающего центра была в среднем равна нулю.

Рассмотрим сплав с беспорядком массы  $A$ ,  $\bar{c}$   $B$  с кубической решеткой Браве. Уравнение для функции Грина (2.1.18) такой системы может быть записано в виде

$$G^{-1} = (G^0)^{-1} - V, \quad (2.3.53)$$

где

$$(G^0)^{-1} = M^0 \omega^2 - \Phi^0 \quad (2.3.54)$$

и

$$V = (M^0 - M) \omega^2. \quad (2.3.55)$$

Здесь  $G^0$  есть функция Грина идеального исходного кристалла, имеющего матрицу масс  $M^0 = M^0 \mathbf{1}$  и матрицу силовых постоянных  $\Phi^0$ . Заметим, что  $M^0$  не обязательно совпадает с массой  $A$ - или  $B$ -атома.

Нас интересует оператор собственной энергии, определяемый выражением (см. 2.1.59):

$$\langle G \rangle = G^0 + G^0 \Sigma \langle G \rangle, \quad (2.3.56)$$

где  $\langle G \rangle$  означает конфигурационное среднее от  $G$ . Оператор  $\Sigma$  имеет симметрию решетки. Он описывает эффективную среду. В общем случае  $\Sigma$  будет комплексным и неэрмитовым оператором. Из соображений удобства при вычислении  $\Sigma$  часто вводят диагональную матрицу  $\sigma = \sigma \mathbf{1}$  и выбор  $\sigma$  остается произвольным. С помощью  $\sigma$  выражение (2.3.53) можно переписать в виде

$$G^{-1} = \tilde{G}^{-1} - \tilde{V}, \quad (2.3.57)$$

где

$$\tilde{G}^{-1} = (G^0)^{-1} - \sigma, \quad (2.3.58)$$

$$\tilde{V} = V - \sigma. \quad (2.3.59)$$

Здесь  $\tilde{G}$  можно рассматривать как гриновскую функцию нового исходного кристалла, а  $\tilde{V}$  — как соответствующую матрицу возмущений.

Оператор собственной энергии  $\tilde{\Sigma}$ , определенный как

$$\langle G \rangle = \tilde{G} + \tilde{G} \tilde{\Sigma} \langle G \rangle, \quad (2.3.60)$$

связан с  $\Sigma$  соотношением

$$\Sigma = \tilde{\Sigma} + \sigma. \quad (2.3.61)$$

При вычислении  $\tilde{\Sigma}$  с помощью (2.1.52), (2.1.69), (2.1.70) получаем

$$\tilde{V} = \sum_{j(A,B)} \eta_{(A)}^j \tilde{V}^{j(A)}, \quad (2.3.62)$$

где

$$\tilde{V}_{\alpha\alpha'}^{j(A)}(l', \omega) = (v^j - \sigma) \delta_{ll'} \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (2.3.63)$$

$$v^j = (M^0 - M^j) \omega^2. \quad (2.3.64)$$

Далее, подставляя (2.3.61) в (2.3.63) и (2.1.71) в (2.1.73), получаем для атомной  $t$ -матрицы

$$t^{(A)} = \sum_j \eta_{(A)}^j t^{j(A)}, \quad (2.3.65)$$

где

$$t_{\alpha\alpha'}^{j(A)}(l', \omega) = t^j(\omega) \delta_{ll'} \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (2.3.66)$$

$$t^j(\omega) = (v^j - \sigma) / [1 - (v^j - \sigma) \tilde{G}(0)], \quad (2.3.67a)$$

$$\tilde{G}(0) \equiv \tilde{G}_{\alpha\alpha}(0, 0, \omega). \quad (2.3.67b)$$

Подставляя  $t$ -матрицу (2.3.67a) в одноузельное приближение для собственной энергии, определенное выражением (2.1.77), и учитывая (2.3.61), получаем в результате

$$\Sigma = \Sigma 1, \quad (2.3.68)$$

где

$$\Sigma = \sigma + \langle t \rangle / [1 + G(0) \langle t \rangle] \quad (2.3.69)$$

и

$$\langle t \rangle = \sum_j c_j t^j, \quad (2.3.70)$$

с величиной  $t^j$ , определенной в (2.3.67).

Уравнение (2.3.69) дает основу для двух различных подходов: можно подставить в это уравнение величины  $\langle t \rangle$  и  $\tilde{G}(0)$ , которые соответствуют определенному выбору  $\sigma$ , или определить  $\sigma$  самосогласованным образом из условия

$$\langle t \rangle = 0 \quad (2.3.71)$$

с учетом (2.3.58). Первый подход называют приближением усредненной  $t$ -матрицы (ПУТ), так как второй член в правой части (2.3.69) представляет для каждого узла эффективный потенциал, определенный средней  $t$ -матрицей. Этот подход не самосогласован, и результирующая величина  $\Sigma$ , вообще говоря, зависит от выбора  $\sigma$ . Второй самосогласованный подход обычно называют приближением когерентного потенциала (ПКП). В этом подходе мы получаем из (2.3.71) и (2.3.69)  $\Sigma = \sigma$ , и из (2.3.61) и (2.3.60) следует, что  $\langle \mathbf{G} \rangle = \hat{\mathbf{G}}$ . Метод ПКП дает собственную энергию, которая инвариантна относительно выбора исходной решетки (см. ниже). Это наилучшее одноузельное приближение. Однако ПКП оказывается более трудным для численных расчетов, чем метод ПУТ.

Остановимся теперь на методе ПУТ. Полагая  $\sigma = 0$  и выбирая идеальный А-кристалл в качестве исходного, получаем из (2.3.69), (2.3.70), (2.3.67) и (2.3.64)

$$\Sigma = \frac{c(M^A - M^B) \omega^2}{1 - (1 - c)(M^A - M^B) \omega^2 G^0(0)}. \quad (2.3.72)$$

Здесь  $M^A$  и  $M^B$  обозначают массу А- и В-атомов соответственно,  $G^0(0)$  есть элемент (2.3.676) функции Грина идеального А-кристалла и  $c \equiv c^B$ . Собственная энергия (2.3.72) идентична с определенной в (2.2.68). Заметим, что собственная энергия и результирующая функция Грина не симметричны относительно А- и В-атомов. В частности, рост концентрации В-атомов подавляет резонансное поведение в (2.3.72), так что при  $c \rightarrow 1$  собственная энергия (2.3.72) стремится к той, которая получается в рамках приближения виртуального кристалла (ПВК).

Результаты ПУТ можно существенно улучшить по сравнению с (2.3.72), если использовать в качестве исходного ПВК-кристалл. Для этого подставим в (2.3.69)

$$\sigma = \sum_j c^j v^j \equiv \bar{v}, \quad (2.3.73)$$

и в результате получим

$$\langle t \rangle = \frac{(1 - c)(v^A - \bar{v})}{1 - (v^A - \bar{v}) \tilde{G}(0)} + \frac{c(v^B - \bar{v})}{1 - (v^B - \bar{v}) \tilde{G}(0)}. \quad (2.3.74)$$

Здесь  $\tilde{G}(0)$  обозначает элемент (2.3.676) функции Грина кристалла, описываемого в методе ПВК. Усредненная  $t$ -матрица (2.3.74) симмет-

рична относительно А- и В-атомов. Эта симметрия выполняется в любом пределе по концентрации, так что (2.3.74) дает хорошую интерполяционную формулу.

Теперь обратимся к методу ПКП. Используя (2.3.70), (2.3.67а) и  $\sigma = \Sigma$ , получим из (2.3.71) основное уравнение метода ПКП

$$0 = \frac{(1-c)(v^A - \Sigma)}{1 - (v^A - \Sigma)\tilde{G}(0)} + \frac{c(v^B - \Sigma)}{1 - (v^B - \Sigma)\tilde{G}(0)}. \quad (2.3.75)$$

Это уравнение следует решить самосогласованным образом для  $\Sigma$  и элемента (2.3.67б) функции Грина

$$\tilde{G} = [(G^0)^{-1} - \Sigma]^{-1}. \quad (2.3.76)$$

Результирующая функция Грина  $\tilde{G} = \langle G \rangle$  инвариантна относительно выбора гриновской функции  $G^0$  исходного кристалла. Чтобы убедиться в этом, поменяем  $M^0$  на  $M'^0$  в (2.3.54) и введем функцию Грина  $G'^0$  и собственную энергию  $\Sigma'$ , связанные с  $G^0$  и  $\Sigma$  соотношениями

$$(G'^0)^{-1} = (G^0)^{-1} - A, \quad (2.3.77)$$

$$\Sigma' = \Sigma - A. \quad (2.3.78)$$

где

$$A = (M^0 - M'^0) \omega^2 \equiv \Delta. \quad (2.3.79)$$

Тогда с помощью (2.3.71) получим

$$G^{-1} = (G'^0)^{-1} - \Sigma' \quad (2.3.80)$$

и

$$0 = \frac{(1-c)(v'^A - \Sigma')}{1 - (v'^A - \Sigma')\tilde{G}(0)} + \frac{c(v'^B - \Sigma')}{1 - (v'^B - \Sigma')\tilde{G}(0)}. \quad (2.3.81)$$

Подставляя теперь (2.3.78) и  $v'^j = v^j - \Delta$  в (2.3.81), убедимся, что (2.3.81) совпадает с (2.3.75), т.е. оба уравнения дают одну и ту же величину  $\tilde{G}(0)$ .

Выражение ПКП (2.3.75) симметрично относительно атомов А и В. Эта симметрия сохраняется для обеих предельных концентраций, и (2.3.75) дает полезную интерполяционную формулу.

Вводя  $v^A = \delta/2$ ,  $v^B = -\delta/2$  и  $\bar{v} = (1-c)v^A + cv^B$ , запишем уравнение ПКП (2.3.75) в виде

$$\Sigma = \bar{v} + \frac{c(1-c)\delta^2\tilde{G}(0)}{1 + [\bar{v} + \Sigma]\tilde{G}(0)}, \quad (2.3.82)$$

где  $\tilde{G}(0)$  получается из (2.3.676). Аналогично из (2.3.73) и (2.3.74) выражение ПУТ (2.3.69) для собственной энергии принимает вид

$$\Sigma = \bar{v} + \frac{c(1-c)\delta^2\tilde{G}(0)}{1+2\bar{v}\tilde{G}(0)}, \quad (2.3.83)$$

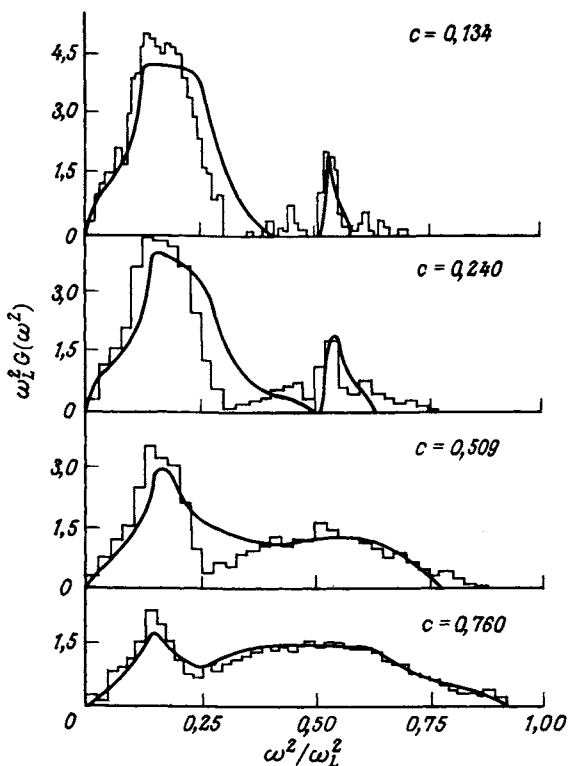
где  $\tilde{G}(0)$  определено функцией Грина ПВК, т.е. выражением (2.3.676) после замены  $\Sigma$  на  $\bar{v}$ . Сравнивая (2.3.82) и (2.3.83), мы видим, что метод ПКП можно рассматривать как первую итерацию (т.е. замену  $\Sigma$  на  $\bar{v}$ ) в (2.3.82) при самосогласовании.

Элемент гриновской функции  $\tilde{G}(0)$  в (2.3.74) и (2.3.75) можно выразить через спектр частот невозмущенного исходного кристалла. Чтобы убедиться в этом, используем (2.1.39), (1.3.44) и (1.4.13) для вычисления элемента гриновской функции  $G^0(0, \omega) \equiv G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega)$  исходного (простого кубического) кристалла. Результат имеет вид

$$\begin{aligned} G^0(0, \omega) &= \frac{1}{3} \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}^0(0, 0, \omega) = \frac{1}{3M^0N} \sum_{kj} \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})} = \\ &= \frac{1}{M^0} \int_0^{\infty} d\omega'^2 \frac{G(\omega'^2)}{\omega^2 - \omega'^2}. \end{aligned} \quad (2.3.84)$$

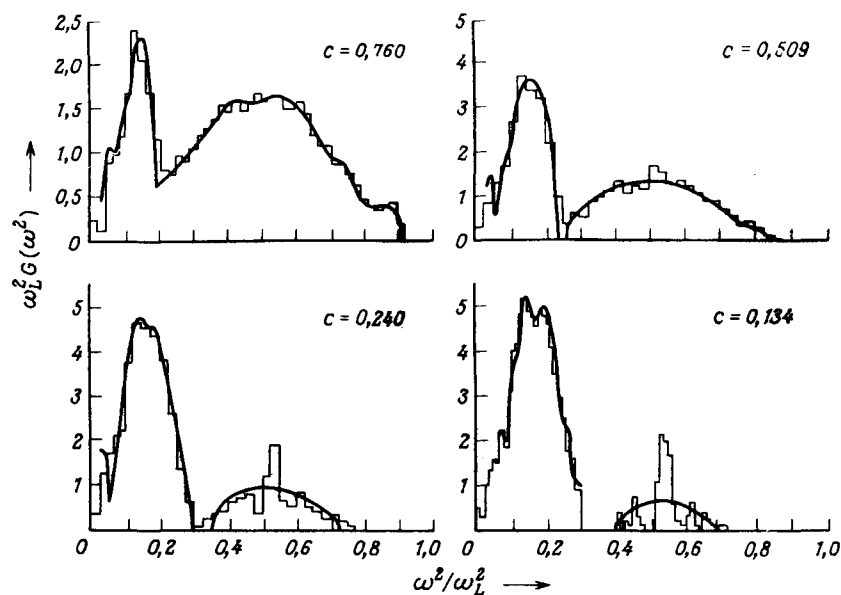
Здесь  $G(\omega^2)$  обозначает функцию распределения квадратов собственных частот исходного кристалла, и в (2.3.84)  $\omega$ , вообще говоря, — комплексная величина. Поскольку в приближении одного узла собственная энергия есть диагональная матрица (см. (2.3.68)), величина  $\tilde{G}(0)$  в (2.3.75) может быть получена из  $G^0(0, \omega)$  заменой  $\omega^2$  в (2.3.84) на  $\omega^2 - \Sigma(\omega)/M^0$ . Отметим, что величина  $\Sigma(\omega)$ , вообще говоря, комплексна. Аналогично  $\tilde{G}(0)$  в (2.3.74) получается из  $G^0(0, \omega)$  заменой  $\omega^2 \rightarrow \omega^2 - \bar{v}/M^0$ .

Теперь сравним некоторые результаты, получаемые для спектра неупорядоченных сплавов в рамках ПУТ и ПКП с результатами численных расчетов. На рис. 2.20 показаны результаты, полученные для трехмерной системы с взаимодействием ближайших соседей в методе ПУТ и с помощью численных расчетов. Из этого рисунка видно, что при небольшом количестве дефектов типа более легких атомов метод ПУТ хорошо воспроизводит зону высокочастотных локализованных состояний. С ростом концентрации дефектов эта зона сливается с зоной исходного кристалла. Резонансная зона дефектов появляется снова, когда концентрация более тяжелых атомов становится малой. Из



**Рис. 2.20.** Спектральная плотность квадрата частоты в неупорядоченной простой кубической решетке в методе ПУТ с виртуальным кристаллом в качестве невозмущенного кристалла (сплошная кривая) и по результатам численных расчетов (гистограмма). Отношение масс атомов, составляющих решетку, 3:1,  $c$  есть концентрация легких атомов,  $\omega_L$  есть максимальная частота в решетке, содержащей только легкие атомы. (Согласно [237] .)

рис. 2.20 видно, что метод ПУТ не очень точно описывает края зоны. Однако метод ПКП передает края зоны довольно точно. Это видно из рис. 2.21, где показаны результаты ПКП и численных расчетов для простой кубической решетки с взаимодействием ближайших соседей. Оба метода, ПУТ и ПКП, плохо воспроизводят структуру острых пиков в спектре. Эта структура формируется кластерами примесных легких атомов. Однако кластеры не учитываются в рамках одноузельного приближения. Отметим, что структура острых пиков особенно



**Рис. 2.21.** Спектральная плотность квадрата частоты в неупорядоченной кубической решетке в методе ПКП (сплошная кривая) и по результатам численных расчетов (гистограмма). Отношение масс атомов, составляющих решетку, 3:1,  $c$  есть концентрация легких атомов,  $\omega_L$  есть максимальная частота в решетке, содержащей только легкие атомы. (Согласно [377].)

характерна для неупорядоченных цепочек (ср. рис. 2.1), так как в этих системах основную роль играют флуктуации локального состава. Эти флуктуации менее важны в трехмерной системе, где данный узел окружен большим числом ближайших соседей и поэтому чувствует усредненное окружение.

Отметим, что различие между предсказаниями методом ПУТ и ПКП не проявляется достаточно отчетливо, если спектр частот идеальной решетки не содержит характерных особенностей. Таков спектр решетки, вычисления для которой представлены на рис. 2.20 и 2.21 (простая кубическая решетка с взаимодействиями ближайших соседей). Существенные различия результатов ПУТ и ПКП могут появиться в случае реалистического спектра частот невозмущенной решетки. Это можно видеть на рис. 2.22, где показан спектр, вычисленный в рамках ПУТ и ПКП для неупорядоченной гранцентрированной решетки. Хоро-



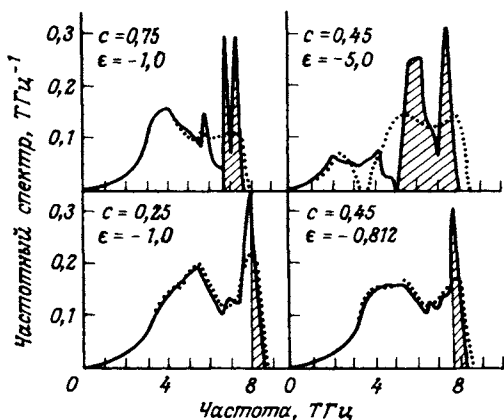


Рис. 2.22. Частотный спектр в методе ПУТ и ПКП, вычисленный для неупорядоченного сплава с ГЦК-решеткой: сплошная линия — метод ПУТ, пунктирная — ПКП. Заштрихованы области, где метод ПУТ дает чисто действительную собственную энергию,  $\epsilon = (M^h - M^d)/M^h$  ( $M^h, M^d$  обозначают массы основных и примесных атомов соответственно) и  $c$  есть концентрация примесных атомов. Слева величина  $\epsilon$  фиксирована, а  $c$  изменяется, справа меняется  $\epsilon$ , а  $c$  фиксирована. (Согласно [200] .)

шо видно, что ПУТ предсказывает спектр с более сложной структурой, чем ПКП. Эта структура образуется из-за того, что мнимая часть собственной энергии в методе ПУТ исчезает на частотах выше максимальной средней частоты решетки  $\bar{\omega}_L$  (ср. разд. 2.2.4, где  $\Gamma(\omega) = 0$ , когда  $g^0(\omega) = 0$ ). Сам факт обращения в нуль величины  $\text{Im} \Sigma$  при  $\omega > \bar{\omega}_L$  совершенно неудовлетворителен, так как он предсказывает незатухающие возбуждения типа плоских волн в неупорядоченной системе (ср. также (2.2.76)). На рис. 2.22 заштрихована часть спектра ПУТ с  $\omega > \bar{\omega}_L$ . Метод ПКП дает  $\text{Im} \Sigma \neq 0$  для всех частот спектра. Другими словами, ПКП предсказывает конечное время жизни для всех возбуждений типа плоских волн. Этот результат есть следствие самосогласованного характера ПКП.

Дисперсию и затухание возбуждений типа плоских волн (фононов) в неупорядоченных сплавах можно исследовать с помощью неупругого когерентного рассеяния нейтронов. Прежде чем сравнивать результаты таких экспериментов с результатами вычислений ПКП, мы обсудим некоторые теоретические аспекты возбуждений типа плоских волн в не-

упорядоченных системах. Как уже отмечалось в разд. 2.2.4, в неупорядоченных сплавах с кубической решеткой Браве сечение однофононного когерентного рассеяния нейтронов пропорционально  $\text{Im}\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$ , где для диагональной матрицы собственной энергии (ср. (2.3.68))  $\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$  определяется выражением

$$\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle = [\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k}) - \Sigma(\omega)]^{-1}. \quad (2.3.85)$$

Здесь  $\Sigma(\omega)$  описывает собственную энергию в методе ПУТ или ПКП, а  $\omega_j(\mathbf{k})$  обозначает дисперсионное соотношение для  $j$ -й ветви колебаний идеального исходного кристалла.

Величину

$$\langle A_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle G_j(\mathbf{k}, \omega + i\varepsilon) \rangle, \quad \varepsilon \rightarrow +0 \text{ (действ. } \omega), \quad (2.3.86)$$

обычно называют спектральной плотностью, усредненной по конфигурациям. С помощью этой величины гриновскую функцию  $\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$  можно записать в виде интеграла Коши на комплексной плоскости  $\omega$  с разрезом вдоль действительной оси:

$$\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \langle A_j(\mathbf{k}, \omega') \rangle / (\omega - \omega') = \int_0^{\infty} d\omega'^2 \langle A_j(\mathbf{k}, \omega') \rangle / (\omega^2 - \omega'^2). \quad (2.3.87)$$

Здесь второе выражение получено с учетом того, что  $\text{Im}\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$  есть нечетная функция  $\omega$  (ср. разд. 2.3.1). Аналогично тому, как это было сделано в разд. 2.1.3, мы можем определить теперь запаздывающую функцию Грина  $\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle^{\text{ret}} \equiv \langle G_j(\mathbf{k}, \omega + i\varepsilon) \rangle$  (действительные  $\omega$ ), которая аналитична в верхней полуплоскости  $\omega$ , но имеет полюса в нижней полуплоскости. Согласно общим концепциям элементарных возбуждений, действительная часть этих полюсов описывает дисперсию возбуждений типа плоских волн, а мнимая часть — их затухание. Отметим, однако, что такая интерпретация полюсов имеет смысл, если их мнимые части малы по сравнению с соответствующими действительными частями, т.е. если отсутствует так называемое переторможение. Заменяя  $\omega$  в (2.3.87) на  $\omega + i\varepsilon$  и используя (2.1.21), находим

$$\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle^{\text{ret}} = P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\langle A_j(\mathbf{k}, \omega') \rangle}{\omega - \omega'} - i\pi \langle A_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle. \quad (2.3.88)$$

Это уравнение показывает, что в нижней комплексной полуплоскости  $\omega$  полюса  $\langle G_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle^{\text{ret}}$  совпадают с полюсами  $\langle A_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$ , так как первый член в правой части (2.3.88) есть аналитическая функция. Такие возбуждения хорошо определены, если для действительных  $\omega$  функция  $\langle A_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$  есть лоренциан с достаточно малой полушириной.

Экспериментальные данные для однофононного когерентного рассеяния нейтронов в неупорядоченном сплаве  $\text{Ni}_{1-c}\text{Pt}_c$  показаны на рис. 2.23. Мы видим, что интенсивность рассеяния в зависимости от

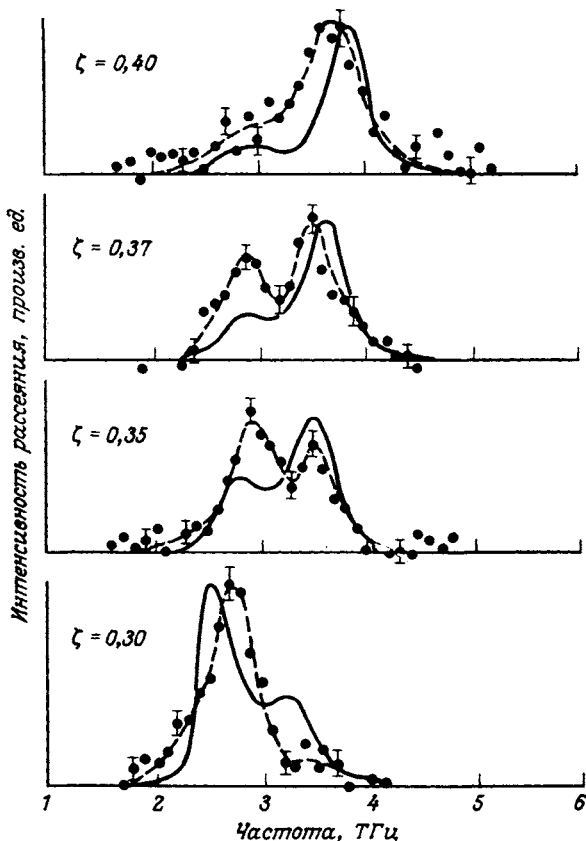


Рис. 2.23. Интенсивность когерентного рассеяния нейтронов в зависимости от частоты вблизи резонансной частоты для поперечной ветви  $[0\ 0\ \xi]$  в  $\text{Ni}_{0,95}\text{Pt}_{0,05}$  ( $\xi$  — волновой вектор в единицах  $2\pi/a$ ,  $a$  — постоянная решетки). Сплошная линия показывает форму линии в ПКП с учетом разрешения прибора (Согласно [396].)

$\omega$  имеет структуру двойного пика. Эта структура обусловлена резонансными модами тяжелых атомов Pt в матрице Ni ( $M^{\text{Pt}}/M^{\text{Ni}} = 3,32$ ). Удвоение фоновго пика наблюдается на частотах вблизи резонансной частоты (см. обсуждение в разд. 2.2.4 после (2.2.75)). С увеличением концентрации атомов Pt резонансное поведение усиливается, форма фоновной линии приобретает характер двух отчетливых пиков и соответствующая дисперсионная кривая расщепляется, давая щель в спектре (рис. 2.24). Рис. 2.25 показывает интенсивность рассеяния для сплава  $\text{Rb}_{1-c}\text{K}_c$  в зависимости от частоты. Структура двойного пика в этом случае обусловлена локализованными модами легких атомов K ( $M^{\text{Rb}}/M^{\text{K}} = 2,18$ ). Мы видим, что с увеличением концентрации атомов K локализованные моды все более отчетливо отщепляются от пика, соответствующего основной зоне колебаний. Отметим, что рассеяние на локализованной моде максимально при тех значениях  $k$ , при которых частота  $\omega_j(k)$  исходного кристалла достигает максимальной величины (ср. (2.2.76)). Дисперсионные кривые для фононов в сплавах  $\text{Rb}_{1-c}\text{K}_c$  показаны на рис. 2.26. На этом рисунке дисперсионные кривые локализованной моды представляют особый интерес. Заметим, что на рис. 2.23 и 2.25 ширина фоновго пика составляет в общем одну десятую от средней частоты. Следовательно, при интерпрета-

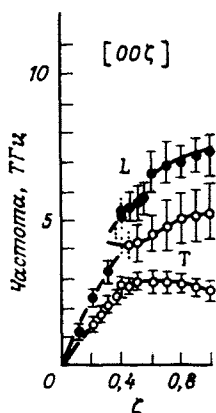


Рис. 2.24. Кривые дисперсии фононов для направления  $[0\ 0\ \xi]$  в  $\text{Ni}_{0,70}\text{Pt}_{0,30}$  ( $\xi$  — волновой вектор в единицах  $2\pi/a$ ,  $a$  — постоянная решетки). Точечные линии показывают примерное расположение плохо разрешенных пиков рассеяния. (Согласно [396].)

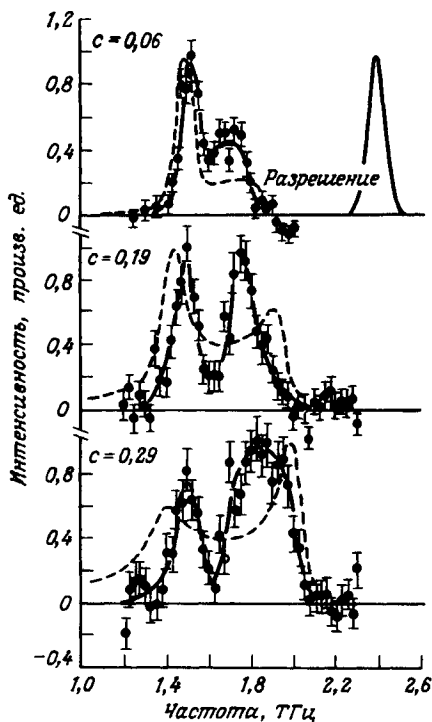


Рис. 2.25. Интенсивность когерентного рассеяния нейтронов в зависимости от частоты для продольных колебаний  $[\xi \xi 0]$  на границе зоны в  $\text{Rb}_{1-c}\text{K}_c$  при разных концентрациях  $c$  ( $\xi = 0.5$ ;  $\xi$  – волновой вектор в единицах  $2\pi/a$ ,  $a$  – постоянная решетки). Высоочастотные пики соответствуют локализованным модам легких атомов К. Штриховые линии показывают результаты ПКП. (Согласно [201].)

ции этих экспериментальных результатов может быть использована концепция фононов.

Для сравнения на рис. 2.23 и 2.25 даны также результаты вычислений ПКП. Мы видим, что вычисления ПКП в качественном отношении хорошо согласуются с экспериментальными данными, но остается еще широкое поле деятельности для усовершенствования теории. Существующие расхождения теоретических и экспериментальных результатов наводят на предположение о важности изменений силовых постоянных и кластерных эффектов в дополнение к одноузельным эф-

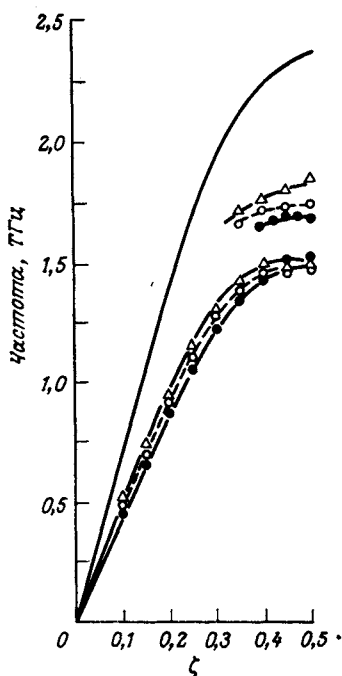


Рис. 2.26. Дисперсионные кривые для продольных колебаний  $[\xi \xi 0]$  в  $Rb_{1-c}K_c$  при различных концентрациях  $c$  ( $\xi$  — волновой вектор в единицах  $2\pi/a$ ,  $a$  — постоянная решетки). (Согласно [201].)

фактам от беспорядка масс. В частности, эксперименты по рассеянию нейтронов дают некоторые указания на зависимость собственной энергии от  $k$ . Отметим, что в случае беспорядка только масс одноузельное выражение для  $\Sigma$  диагонально по узлам и поэтому не зависит от  $k$ .

Учет недиагонального беспорядка в сплавах оказывается для фононов более сложной задачей, чем для электронов, так как в первом случае недиагональный беспорядок (изменение силовых постоянных) сопровождается диагональным беспорядком из-за правила сумм (2.1.78). Аналогичных ограничений не существует для электронов (см. [418]).

Предположение о линейной суперпозиции силовых постоянных, т.е.  $\Phi^{AB} = (\Phi^{AA} + \Phi^{BB})/2$  (ср. разд. 2.1.3), дает на сегодняшний день наилучший подход для включения недиагонального беспорядка в схему

ПКП. Для получения уравнений ПКП в этом случае мы воспользуемся уравнениями (2.1.85) – (2.1.95) и будем действовать аналогично тому, как было изложено выше в этом разделе. Взяв идеальный А-кристалл в качестве исходного, получим (в обозначениях разд. 2.1.3)

$$0 = (1 - c)(-K)[1 - \tilde{G}(-K)]^{-1} + c(V - K)[1 - \tilde{G}(V - K)]^{-1}, \quad (2.3.89)$$

где  $V$ ,  $K$  и  $\tilde{G}$  – матрицы в пространстве дефектов и

$$[(G^0)^{-1} - \Sigma] \tilde{G} = 1, \quad (2.3.90a)$$

$$\Sigma_{\alpha\alpha'}(ll', \omega) = \sum_{l_i} \sum_{ss'} \delta_{l_i, s+l_i} \delta_{l', s'+l_i} K_{\alpha\alpha'}(ss', \omega). \quad (2.3.90b)$$

Уравнения (2.3.89) – (2.3.90б) образуют замкнутую систему матричных уравнений для  $K$ ,  $\Sigma$  и  $\tilde{G}$ , которые должны быть решены самосогласованным способом.

Метод ПКП, учитывающий изменения силовых постоянных в рамках предположения о суперпозиции, дает в целом лучшее согласие с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов, чем метод ПКП, учитывающий только беспорядок масс. Однако теоретические и экспериментальные результаты дают заметные различия в форме линии фононов [270], которые наводят на предположение о необходимости учитывать многократное рассеяние на кластерах из атомов.

Сейчас исследован также подход, учитывающий изменения силовых постоянных в ПКП в предположении о том, что  $\Phi^{AB}$  есть геометрическое среднее  $\Phi^{AA}$  и  $\Phi^{BB}$ . Он оказывается более ограниченным, чем подход с предположением о суперпозиции, так как не дает зависимость собственной энергии от  $k$ , а для некоторых наборов параметров он вырождается в ПВК. Более того, такой подход часто предсказывает неправильно края зон [271]. Оба подхода однако не могут воспроизвести структуру острых пиков в спектральной плотности колебаний.

Динамика решетки смешанных двухатомных кристаллов изучена также в рамках ПУТ [228] и ПКП [346, 380]. Однако к настоящему времени вычисления ПКП учитывают только короткодействующие силы, так как включение дальнедействующих сил оказывается очень сложной задачей. Поэтому полученные результаты невозможно сравнивать с инфракрасными и комбинационными спектрами кристаллов с дальнедействующими электростатическими силами.

Более детальные сведения о ПУТ и ПКП читатель может найти в обзорах [128], где содержится также другая информация о методах вычислений в рамках ПУТ и ПКП (например, о диаграммной технике и методе условно усредненных функций Грина).

В заключение этого раздела мы суммируем наиболее важные свойства ПКП и ПУТ. Метод ПКП есть самосогласованное одноузельное приближение, причем наилучшее одноузельное приближение. Метод симметричен относительно замены исходных и примесных атомов и дает правильную собственную энергию в обоих предельных случаях разбавления: слабого  $c \rightarrow 0$  и сильного  $(1 - c) \rightarrow 0$ . Он воспроизводит точно фононный спектр в первом порядке по концентрации  $c$  или  $(1 - c)$ . Далее, метод ПКП точен в пределе слабого и сильного рассеяния, он сохраняет трансляционную инвариантность исходного (виртуального) кристалла и дает правильные аналитические свойства собственной энергии. Отметим, что последнее обстоятельство существенно для получения единственного решения самосогласованных уравнений и правильной передачи физического поведения спектра колебаний [123]. Недостаток ПКП заключается в том, что он не учитывает многократного рассеяния.

Метод ПУТ есть несамосогласованное одноузельное приближение. Он легче в работе, чем ПКП, но его результаты имеют ограниченную ценность. Как и ПКП, он симметричен относительно исходных и примесных атомов, он точен в обоих предельных случаях  $c \rightarrow 0$  и  $(1 - c) \rightarrow 0$  и точно воспроизводит спектр в первом порядке по  $c$  или  $(1 - c)$ . Отметим, что ПВК неправильно воспроизводит изменения спектра, обусловленные одиночными примесями, уже в первом порядке по  $c$  или  $(1 - c)$ .

### 2.3.5. Кластерные приближения

В предыдущем разделе эффекты беспорядка масс и силовых постоянных рассматривались в рамках одноузельного приближения. Однако некоторые эффекты неупорядоченных систем не могут быть воспроизведены в рамках такого подхода. В частности, структура острых пиков в плотности состояний формируется кластерами атомов, и ее описание требует выхода за рамки одноузельного приближения. Здесь мы остановимся на некоторых подходах такого типа.



Мы начнем с так называемого приближения молекулярного когерентного потенциала (ПМКП), который иногда называют приближением ячеечного когерентного потенциала (ПЯКП). Для удобства мы сначала переформулируем ПКП следующим образом. Рассмотрим систему с эффективной средой  $\sigma$  на всех узлах, кроме начала координат, где по предположению помещен атом  $j$ . Функция Грина  $G_j$  такой системы удовлетворяет уравнению (ср. (2.3.57)).

$$G_j^{-1} = \tilde{G}^{-1} - \tilde{V}^j, \quad (2.3.91)$$

где  $\tilde{G}$  и  $\tilde{V}^j \equiv V_{\alpha\alpha'}^{j(0)}(ll', \omega) = (v^j - \sigma)\delta_{l0}\delta_{ll'} - \delta_{\alpha\alpha'}$  определены в (2.3.58) и (2.3.63) соответственно. Из этих уравнений получаем

$$G_j \tilde{V}^j = \tilde{G}[1 - \tilde{V}^j \tilde{G}]^{-1} \tilde{V}^j \equiv \tilde{G} t^j. \quad (2.3.92)$$

Здесь  $t^j$  совпадает с  $t$ -матрицей  $t^{j(0)}$  из (2.3.66). Заменяя  $\tilde{V}^j$  в правой части выражения (2.3.92) на

$$\tilde{V}^j = t^j [1 + \tilde{G} t^j]^{-1}, \quad (2.3.93)$$

находим

$$G_j = G + \tilde{G} t^j \tilde{G}. \quad (2.3.94)$$

Из этого уравнения условие ПКП (2.3.71)

$$\sum_j c^j t^j = 0 \quad (2.3.95)$$

( $t^j$  есть  $1 \times 1$ -матрица в ПКП) можно переписать в виде

$$\langle G_j(0) \rangle \equiv \sum_j c^j G_j(0) = \tilde{G}(0), \quad (2.3.96)$$

где  $\tilde{G}(0) \equiv G_{\alpha\alpha}(0, 0, \omega)$  и  $G_j(0) \equiv G_{j, \alpha\alpha}(0, 0, \omega)$ . Уравнение (2.3.96) дает обычное условие эффективной среды (среднего поля): замена в данном узле настоящего значения случайной величины (массы) эффективной средой в среднем должна давать тот же результат.

В рамках ПМКП реальное неупорядоченное соединение вне некоторого кластера  $S$  заменяется эффективной средой с кластерной диагональной собственной энергией [161, 387]. Пусть  $v^j$  и  $\sigma$  есть соответственно матрицы дефектов и эффективной среды, принадлежащей к  $S$ , и пусть  $\tilde{V}^{jj}$  есть матрица, содержащая только одну ненулевую минорную матрицу  $v^j - \sigma$ , которая связана с  $S$ . Подставляем эту матрицу  $\tilde{V}^j$  в (2.3.91), и тогда функция Грина  $G_j$ , определенная в (2.3.91), опи-

сывает систему, состоящую из кластеров, причем все они, за исключением кластера  $C$ , содержат эффективную среду  $\sigma$ . Из (2.3.92) – (2.3.94) получаем уравнение самосогласования (ср. (2.3.96))

$$\langle \hat{G}_j \rangle = \tilde{G}, \quad (2.3.97)$$

или эквивалентно (ср. (2.3.95)),

$$\langle [1 - (v^j - \sigma) \tilde{G}]^{-1} (v^j - \sigma) \rangle = 0. \quad (2.3.98)$$

Здесь  $\hat{G}_j$  и  $\tilde{G}$  обозначают соответственно минорные матрицы  $G_j$  и  $\hat{G}$ , принадлежащие кластеру  $C$ ;  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение по всем кластерным конфигурациям. Уравнение (2.3.97) или (2.3.98) должно быть решено самосогласованно вместе с уравнением

$$\tilde{G}^{-1} = (G^0)^{-1} - \Sigma, \quad (2.3.99)$$

где  $G^0$  – функция Грина исходного кристалла и  $\Sigma$  – матрица собственной энергии, имеющая диагональную блочную форму с блоками  $\sigma$ . Отметим, что в случае беспорядка масс когерентный потенциал  $\sigma$  для кластера из  $n$  узлов есть матрица  $n \times n$ . Уравнение (2.3.97) или эквивалентное ему (2.3.98) содержит  $n^2$  уравнений для определения  $n^2$  элементов матрицы  $\sigma$ .

Метод ПМКП вводит эффективную среду, содержащую искусственную сверхструктуру, которая зависит от размера кластера. Следовательно, ПМКП – шаг назад в том смысле, что он не дает усредненную функцию Грина, имеющую трансляционную инвариантность исходного кристалла (или виртуального кристалла). Однако ПМКП обладает тем достоинством, что представляет собой полностью самосогласованное обобщение одноузельного ПМК на кластеры. Он всегда приводит к положительной плотности состояний и функции Грина, аналитической в верхней (нижней) плоскости комплексной частоты. Он может быть также обобщен для учета недиагонального беспорядка.

На рис. 2.27 показана плотность состояний, вычисленная в рамках ПМКП для бинарной цепочки с беспорядком масс, и там же показаны для сравнения точные результаты. Видно, что ПМКП воспроизводит большую часть структуры типа острых пиков в плотности состояний. На рис. 2.28 показана спектральная плотность для бинарной цепочки с беспорядком масс, вычисленная методом Монте-Карло в рамках

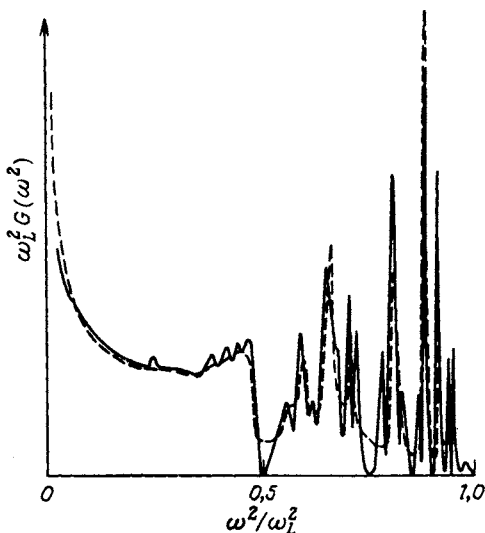


Рис. 2.27. Спектральная плотность квадрата частоты для двухкомпонентной цепочки с беспорядком масс и отношением масс 2:1 при равной концентрации компонентов. Сплошная кривая — точные результаты, штриховая — ПМКП для семи узлов.  $\omega_L$  есть максимальная частота цепочки, содержащей только семь легких атомов. (Согласно [179].)

ПКП и ПМКП. Мы видим, что в отличие от ПКП метод ПМКП воспроизводит тонкую структуру спектральной функции на высоких частотах. Отметим, что влияние беспорядка растет с частотой для беспорядка масс, так как он входит в уравнения в виде величины  $M\omega^2$ . Поэтому, согласно рис. 2.28, для более сильного беспорядка ПКП и ПМКП начинают различаться довольно существенно. Искусственная сверхструктура, присущая ПМКП, не мешает хорошему согласию между результатами ПМКП и численными результатами. Заметим, что до сих пор вычисления ПМКП проведены только для сравнительно малых кластеров в линейных цепочках.

Аналитическая функция Грина получается также в рамках метода так называемого приближения гомоморфного кластерного когерентного потенциала (ПГКП) [285, 286]. В отличие от ПМКП этот метод сохраняет трансляционную симметрию исходного кристалла. Метод ПГКП основан на предположении, что матрица возмущения (2.1.31)

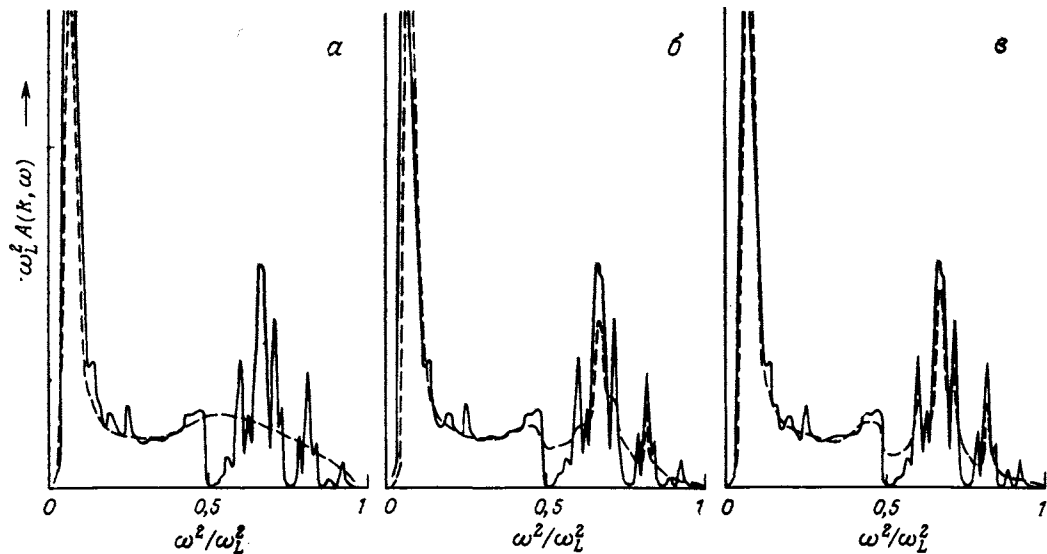


Рис. 2.28. Спектральная функция  $A(k, \omega)$  для двухкомпонентной цепочки с беспорядком массы и отношением масс атомов 2:1; концентрация компонент одинакова и  $k$  определено условием  $2(1 - \cos ka) = 0,4$ , где  $a$  — постоянная решетки. Сплошная кривая — метод Монте-Карло; штриховая:  $a$  — ПКП,  $b$  — ПМКП для пяти узлов,  $c$  — ПМКП для семи узлов;  $\omega_L$  есть максимальная частота цепочки из одних легких атомов. (Согласно [179].)

может быть разбита на гомоморфные блоки в виде

$$V = \sum_c V^c, \tag{2.3.100}$$

где  $V^C$  есть матрица, имеющая только одну ненулевую минорную матрицу  $v^C$ , связанную с узлами кластера  $C$ . Для кластеров из  $n$  узлов  $v^C$  есть матрица  $n \times n$ . В (2.3.100) суммирование идет по всем возможным гомоморфным кластерам. Чтобы проиллюстрировать разбиение (2.3.100), рассмотрим гомоморфные двухузельные кластеры (пары из ближайших соседних атомов) на квадратной решетке с беспорядком масс. Согласно (2.1.52), (2.1.69) и (2.1.70), в этом случае

$$V = \sum_l V^{(l)}, \tag{2.3.101}$$

где

$$V_{\alpha\alpha'}^{(l)}(M', \omega) = \sum_j \eta_{(l)}^j M^0 \epsilon^j \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'}. \tag{2.3.102}$$

Мы можем поделить относительное изменение масс  $\epsilon^j$  поровну между  $s$  ближайшими соседними связями данного атома (см. рис. 2.29). В этом случае  $V$  можно переписать как сумму вкладов от ближайших соседних пар атомов, которая соответствует гомоморфному разбиению (2.3.100). Отметим, что для ПГКП сумма в (2.3.100) включает все ближайшие соседние пары, в то время как в методе ПМКП аналогичная сумма включает только те ближайшие соседние пары, которые образуют молекулы.

Продолжим рассмотрение ПГКП. Выразим собственную энергию в виде суммы гомоморфных пар

$$\Sigma = \sum_c \sigma^c, \tag{2.3.103}$$

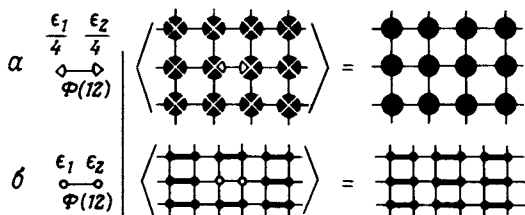


Рис. 2.29. Кластерное условие ПКП для неупорядоченной квадратной решетки в случае ПГКП (а) и ПМКП (б). Показаны кластер, идея приближения и эффективная среда. (Согласно [286].)

где  $\sigma^C$  есть матрица, содержащая только одну ненулевую минорную матрицу  $\sigma$ , которая связана с узлами кластера  $C$ , но от  $C$  не зависит. Теперь мы выберем один из гомоморфных блоков в (2.3.100) в виде неупорядоченного блока в системе, имеющей эффективную среду  $\sigma$  во всех остальных блоках. В полной аналогии с вычислениями ПМКП найдем для ПГКП следующее условие самосогласования:

$$\langle [1 - (v^c - \sigma) \tilde{G}^c]^{-1} (v^c - d) \rangle = 0, \quad (2.3.104)$$

где  $\tilde{G}^c$  обозначает минорную матрицу  $\tilde{G}$ , связанную с кластером  $C$ . Функция Грина  $\tilde{G}$  определена выражением (2.3.99) с собственной энергией  $\Sigma$ , даваемой в (2.3.103),  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение по всем кластерным конфигурациям. Как показано схематически на рис. 2.29, ПГКП сохраняет трансляционную инвариантность исходного кристалла, в то время как ПМКП создает искусственную сверхструктуру.

Кроме рассмотренного выше двухузельного приближения существуют другие многочисленные попытки выйти за рамки одноузельного ПКП. Некоторые из них кажутся очень обнадеживающими, включая попытки, основанные на формализме расширенного пространства. В этом методе беспорядок описывается в терминах фиктивных полей, а не конфигурационно зависящих величин [116, 162, 203, 204]. Однако многим из этих попыток присущи такие ограничения, которые в существенной степени уменьшают их ценность для исследования неупорядоченных сплавов. Например, они не дают правильного аналитического поведения функций Грина, не воспроизводят правильно предел низких (высоких) концентраций, не могут учесть недиагональный беспорядок, не самосогласованы или не сохраняют трансляционную инвариантность исходного кристалла (см. [128, 161] и цитируемую в них литературу).

Вообще говоря, методы ПКП в вычислительном отношении сложны из-за самосогласованного способа определения собственной энергии, меняющейся в пространстве. Однако в некоторых случаях оказывается достаточно вычислить свойства неупорядоченных сплавов, используя несамосогласованное кластерное приближение. Преимущество такого подхода состоит в том, что требуется намного меньше вычислительной работы, чем при самосогласовании. В качестве примера рассмотрим расчет плотности состояний в рамках метода внедренного кластера [274]. Идея этого подхода заключается в том, что маленький клас-

тер атомов, внедренный в эффективную среду, должен давать основные особенности спектра колебаний, если эффективная среда подобрана подходящим образом. Метод использует эффективный исходный кристалл, функция Грина которого  $\tilde{G}$  определена выражением

$$\tilde{G}^{-1} = (G^0)^{-1} - \sigma, \quad (2.3.105)$$

где  $G^0 = [M^0 \omega^2 - \Phi^0]^{-1}$  обозначает функцию Грина идеального исходного кристалла и  $\sigma$  есть эффективная среда. Теперь мы заменим в этом эффективном исходном кристалле кластер из  $n$  атомов реальными атомами и рассмотрим получившуюся систему как модель "сплава". Функция Грина этой системы  $G$  удовлетворяет уравнению

$$G = \tilde{G} + \tilde{G}VG \quad (2.3.106)$$

с матрицей возмущения

$$V = (M^0 - M) \omega^2 + \Phi - (\Phi^0 + \sigma), \quad (2.3.107)$$

которая отлична от нуля только внутри кластера. Здесь  $M$  и  $\Phi$  обозначают соответственно матрицы масс и силовых постоянных атомов в кластере. Вычисление плотности состояний для колебаний в кластере  $\langle G(\omega^2, n) \rangle$  требует решения уравнения (2.3.106) для атомов внутри кластера

$$G = (1 - \tilde{G}V)^{-1} \tilde{G} \quad (2.3.108)$$

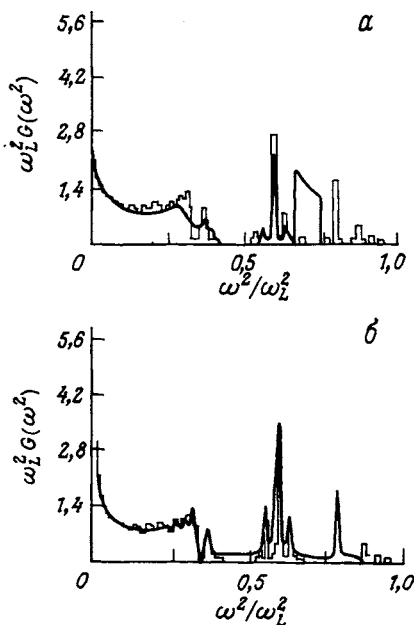
и усреднения выражения (см. (2.1.42))

$$G(\omega^2, n) = -(1/\pi n) \text{Im Sp}_c MG \quad (2.3.109)$$

по всем конфигурациям кластера из  $n$  атомов. Здесь  $\text{Sp}_c$  означает шпур только по узлам кластера. Как видно из рис. 2.30, эффективная среда ПКП  $\sigma$  дает лучший результат, чем среда ПУТ. Со средой ПКП метод внедренного кластера воспроизводит все основные особенности спектра неупорядоченной бинарной цепочки, полученные численными методами. Отметим, что этот метод особенно эффективен при концентрациях  $0,05 \leq c \leq 0,95$  (где важны кластерные эффекты), и он сводится к теории одной примеси при  $c \rightarrow 0$  и  $(1 - c) \rightarrow 0$ .

Читатель, интересующийся методом внедренного кластера, позволяющего вычислить также и спектральную плотность, может найти информацию в статье [62] (см. также рис. 2.19).

В заключение рассмотрим полезную ad hoc самосогласованную кластерную теорию Батлера [84]. Для упрощения ПКП в этой теории



**Рис. 2.30.** Спектральная плотность квадрата частоты для двухкомпонентной цепочки с беспорядком масс при отношении масс 3:1 и концентрации легких атомов  $c = 0,25$ : светлая кривая — численные результаты; жирная — а) ПУТ + внедренный кластер из 8 атомов; б) ПКП + внедренный кластер из 8 атомов. (Согласно [274].)

в качестве эффективной среды вместо единичной матрицы взята матрица, диагональная по узлам. Батлер выбрал только один диагональный элемент условия (2.3.97) и взял его в качестве условия для эффективной среды. Соответственно согласование между кластером и его внешней средой оказывается необходимо только для одного-единственного узла кластера — центрального узла (самосогласованное приближение центрального узла, СПЦУ) или, что лучше, одного из эквивалентных граничных узлов (самосогласованное приближение граничного узла, СПГУ). Отметим, что граничные узлы чувствуют внешнюю среду лучше.

Для одномерных систем ( $d = 1$ ) установлено, что СПГУ идентично ПМКП, а сильный беспорядок в рамках СПЦУ дает нефизические результаты (вызванные неаналитичностью). Метод СПГУ распространен на системы с размерностью  $d = 3$  [225, 277]. Результативно метод про-



ще, чем ПМКП, допускает учет недиагонального беспорядка, и в его рамках диагональная по узлам эффективная среда не нарушает трансляционную инвариантность, которую метод ПМКП нарушает. Отметим, что при  $d = 3$  обычно оказывается, что в ячейках (воспроизводящих решетку при периодическом продолжении) эквивалентны не все граничные узлы.

Отметим, что метод ПГКП используется сейчас для исследования случайного переноса носителей заряда в неупорядоченной среде [287] и локализации при недиагональном беспорядке ([140, 315], см. ниже).

Кластерные теории представляют сейчас очень активное поле деятельности.

## Колебательные свойства систем со структурным беспорядком

### 3.1. Локализованные колебательные состояния

#### 3.1.1. Пространственная локализация мод в одномерных системах

При достаточно сильном изменении массы и/или силовой постоянной, связанных с единичным дефектом в системе, как показано в разд. 2.2, могут возникнуть локализованные колебательные состояния. В связи с этим встает вопрос о том, существуют ли локализованные состояния при конечной концентрации дефектов.

Локализация состояний из-за беспорядка — одна из наиболее важных проблем теории неупорядоченных систем. Она не только играет определяющую роль в понимании транспортных свойств, но интересна и сама по себе. Исследования локализации, вызванной отсутствием дальнего порядка, начались более 20 лет назад. К настоящему времени, однако, эта проблема решена лишь частично и то только для простейших систем.

Рассмотрим вначале некоторые результаты численных исследований неупорядоченных цепочек с конечным числом атомов  $N$ . На рис. 3.1 представлены амплитуды колебаний бинарной неупорядоченной цепочки с  $N = 50$ , содержащей 22 тяжелых и 28 легких атомов. Отношение масс равно 3. Моды пронумерованы в порядке увеличения собственных частот. Видно, что существуют колебания двух различных типов: делокализованные моды при низких частотах и сильно локализованные высокочастотные моды. Можно сделать вывод о наличии границы между двумя типами колебаний, лежащей между 25- и 26-й модами. Аналогичная локализация имеет место и в цепочках со структурным беспорядком того типа, что существует в стекле (типа стекла). Огибающие некоторых типичных мод одноатомной цепочки с  $N = 512$  и прямоугольной функцией распределения силовых постоянных приведены на рис. 3.2. Снова отметим усиление локализации с ростом частоты. Топологический беспоря-

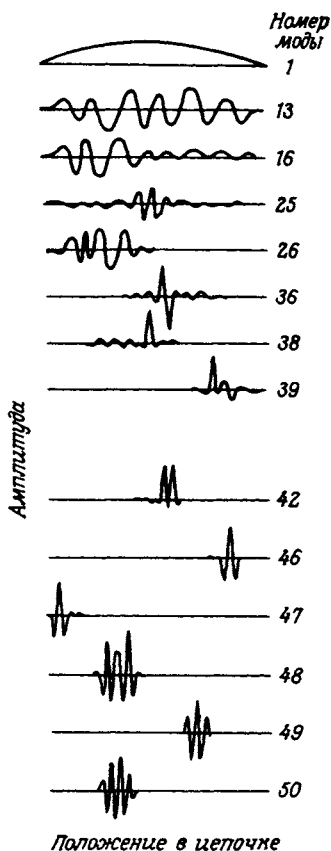


Рис. 3.1. Амплитуда колебаний неупорядоченной цепочки из 50 атомов, содержащей 22 легких и 28 тяжелых атомов. Отношение масс равно 3. Моды пронумерованы в порядке возрастания собственных частот. (Согласно [111].)

док<sup>1)</sup> ведет к локализации в не меньшей степени, чем рассмотренные выше типы беспорядка. Белл [36] моделировал этот тип беспорядка в цепочке путем случайного выбора атомов, с которыми может взаимодействовать данный определенный атом. Численные исследования таких цепочек указывают на резкое усиление локализации с ростом частоты.

<sup>1)</sup> Топологический беспорядок представляет собой тип структурного беспорядка, который не может быть устранен деформацией атомной решетки без нарушения связей между атомами.

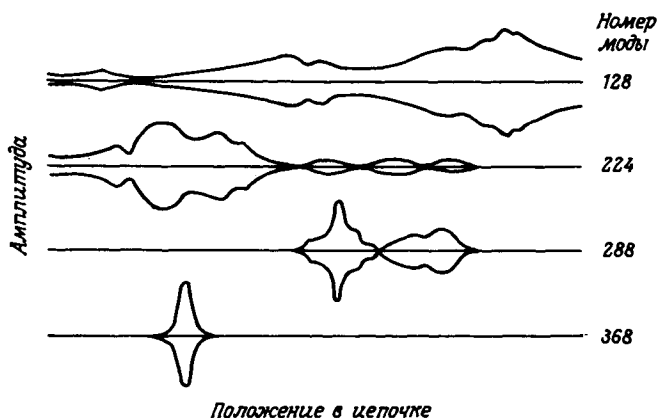


Рис. 3.2. Огибающие нормальных мод одноатомной цепочки из 512 атомов и со случайными силовыми постоянными. Моды пронумерованы в порядке возрастания собственных частот. (Согласно [109] .)

Большинство найденных численным расчетом мод неупорядоченной цепочки локализовано, таким образом, в области, малой по сравнению с длиной цепочки. Наличие локализованных состояний является, очевидно, характерным свойством неупорядоченных систем. Мотт и Туз [272] предположили, а Борланд [53] доказал, что все одноэлектронные состояния в неупорядоченной цепочке локализованы. Используя метод, аналогичный предложенному Борландом для электронов, Дин [109] продемонстрировал наличие локализации всех фоновых мод в модели цепочки с беспорядком типа стекла и взаимодействием ближайших соседей. Доказательство Борланда основано на том, что в неупорядоченной системе огибающая волновой функции по мере удаления от одного из концов цепочки, где задано граничное условие, экспоненциально растет. Отсюда делается вывод о локализации собственных состояний в том смысле, что огибающая волновой функции по обе стороны от некоторой области экспоненциально затухает.

Собственные состояния (колебательные или электронные) неупорядоченной цепочки показаны схематически на рис. 3.3. Видно, что состояние имеет заметную амплитуду в некоторой области флуктуаций размера  $L_f$  и экспоненциально затухает с характерной длиной локализации  $L_d$  вне этой области. Еще одна "длина", характеризующая локализован

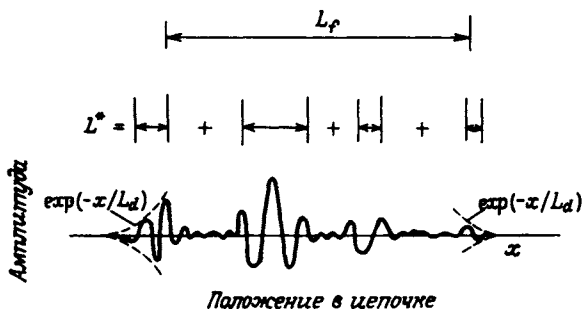


Рис. 3.3. Собственные состояния одномерной неупорядоченной системы. Вне области флуктуаций размера  $L_f$  состояние экспоненциально затухает с характерной длиной  $L_d$ . Длина  $L^*$  определена по (3.1.1). (Согласно [289].)

ное состояние,

$$L^*(\omega) = \left[ \frac{\sum_l B^4(l, \omega)}{\left( \sum_l B^2(l, \omega) \right)^2} \right]^{-1}, \quad (3.1.1)$$

определяет число узлов, участвующих в формировании собственного состояния с частотой  $\omega$ . Здесь  $B(l, \omega)$  — зависящая от массы (см. (1.3.8) и (1.3.12)) нормированная амплитуда этого состояния [для систем большей размерности  $B(l, \omega) = |\mathbf{B}(l, \omega)|$ ]. Для выяснения физического смысла  $L^*$  рассмотрим одноатомную цепочку из  $N$  атомов, где  $N'$  атомов вовлечены в движение с примерно одинаковыми амплитудами. В этом случае  $L^* = N'$ . Если периодическая система описывается синусоидальными модами, то  $L^* \approx (2/3)N$ . На рис. 3.3 представлена ситуация, когда четыре области дают основной вклад в формирование длины  $L^*$ . Для характеристики локализованных состояний вместо  $L^*$  часто используют также отношение

$$p(\omega) = L^*(\omega)/N. \quad (3.1.2.)$$

Были выполнены машинные расчеты длины локализации колебательных мод  $\langle L_d \rangle$ , усредненной по системе; результаты приведены на рис. 3.4. Они получены для двухатомной цепочки с изотопическим беспорядком,  $N = 1000$ , концентрацией  $c = 0,5$  и заданными на одном из концов граничными условиями. Видно появление расходимости  $\langle L_d \rangle$  при стремлении  $\omega^2$  к нулю, что отражает тенденцию к делокализации низкочастотных состояний. Заметно резкое уменьшение длины локализации вблизи края зонного спектра тяжелых атомов (отмечен на рисунке стрелкой, направленной вверх). Наблюдаются, кроме того, пики  $\langle L_d(\omega) \rangle$

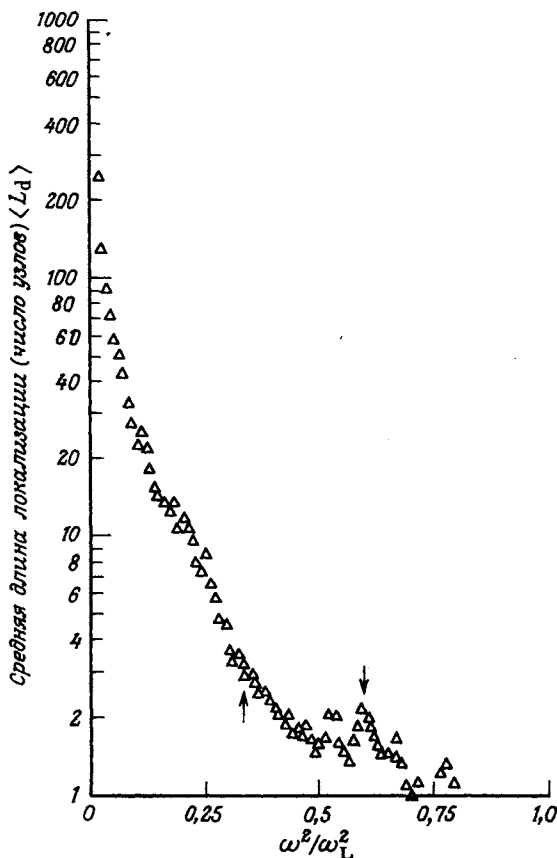


Рис. 3.4. Конфигурационно-усредненная длина локализации для собственных состояний неупорядоченной бинарной полубесконечной цепочки с концентрацией легких атомов  $c = 0,5$ . Отношение масс атомов равно 3.  $\omega_L$  — максимальная частота цепочки, состоящей лишь из одних легких атомов. (Согласно [288].)

на частоте локальной моды изолированного дефекта (отмечена стрелкой, направленной вниз), а также на частотах изолированных кластеров из легких атомов. Ясно, что по сравнению с близлежащими эти моды должны характеризоваться более медленным пространственным спаданием. Однако исследование поведения  $L^*$  показывает [288], что величина  $L^*$  для этих мод меньше, чем для соседних.

Обратимся теперь к аналитическому рассмотрению локализации в полубесконечной изотопически неупорядоченной гармонической цепочке.

Такая цепочка описывается уравнением движения [ ср. (2.3.38) ]

$$[M(l) \omega^2 - 2\gamma] u(l) + \gamma u(l+1) + \gamma u(l-1) = 0 \quad (3.1.3)$$

с начальными граничными условиями  $u(0)$  и  $u(1)$  ( $u^2(0) + u^2(1) \neq 0$ ). Здесь  $M(l)$  и  $u(l)$  — соответственно масса и смещение  $l$ -го атома, а  $\gamma$  — силовая постоянная взаимодействия ближайших соседей. В случае бесконечной или полубесконечной цепочек произвольное значение  $\omega$ , попадающее в область разрешенных частот, лежит в общем случае бесконечно близко к некоторой собственной частоте. В результате решение (3.1.3) с частотой  $\omega$  можно записать в виде

$$X_{l+1} = T_l T_{l-1} \dots T_1 X_1, \quad (3.1.4)$$

где

$$X_l = \begin{bmatrix} u(l) \\ u(l-1) \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad T_l = \begin{bmatrix} \alpha_l & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad (3.1.5)$$

здесь

$$\alpha_l = 2 - \frac{M(l)}{\gamma} \omega^2, \quad (3.1.6)$$

$X_l$  называется вектором состояния,  $T_l$  — матрицей перехода. Величины  $M_l$  представляют собой независимые случайные переменные. Поведение амплитуды колебаний вдали от фиксированного конца цепочки определяется, таким образом, пределом произведения случайных матриц. Этот переход дает совершенно общее доказательство экспоненциального роста решений уравнения (3.1.3) (см. обзор Исии [188], а также работу Стефена [365]).

Здесь нас интересует явное аналитическое выражение для длины локализации. Чтобы его найти, введем так называемое отношение состояний

$$Z_{l+1} = u(l+1)/u(l) \quad (3.1.7)$$

и перепишем (3.1.3) в виде

$$Z_{l+1} = \alpha_l - 1/Z_l. \quad (3.1.8)$$

Здесь  $Z_l$  и  $Z_{l+1}$  — случайные переменные, определенные соответственно для  $l$ -го и  $l+1$ -го узлов. Величины  $\alpha_l$  представляют собой независимые случайные переменные, описываемые некоторой (нормированной) функцией распределения  $P(\alpha)$ . В дальнейшем нам потребуется функция распределения (нормированная) плотности вероятности  $w_l(Z_l)$ . Используя стандартные математические соотношения, можно выразить функцию  $w_{l+1}(Z_{l+1})$  через функцию  $w_l(Z_l)$  с помощью интеграль-

ного уравнения

$$w_{l+1}(Z_{l+1}) = \iint dZ_l d\alpha_l \delta\left(Z_{l+1} - \alpha_l + \frac{1}{Z_l}\right) w_l(Z_l) P(\alpha_l). \quad (3.1.9)$$

Величины  $Z_{l+1}$  и  $Z_l$  в пределе  $l \rightarrow \infty$  становятся статистически эквивалентными, и вместо  $w_l(Z)$  можно использовать обозначение  $w(Z)$ . Опуская в (3.1.9) индексы у  $w_{l+1}$  и  $w_l$ , получаем интегральное уравнение для  $w(Z)$

$$w(Z) = \int d\alpha w\left(\frac{1}{\alpha - Z}\right) \frac{P(\alpha)}{(\alpha - Z)^2}. \quad (3.1.10)$$

Предположим теперь, следуя работе Хироты [178], что  $P(\alpha)$  имеет резкий максимум при среднем значении  $\alpha_0$ , и разложим функцию  $w(1/(\alpha - Z))/(\alpha - Z)^2$  вблизи  $\alpha_0$ . Удерживая в разложении лишь члены до второго порядка по  $(\alpha - \alpha_0)$ , запишем (3.1.10) в виде

$$w(Z) \approx w\left(\frac{1}{\alpha_0 - Z}\right) \frac{1}{(\alpha_0 - Z)^2} + \frac{\sigma^2}{2} \frac{d^2}{dZ^2} \left\{ w\left(\frac{1}{\alpha_0 - Z}\right) \frac{1}{(\alpha_0 - Z)^2} \right\}, \quad (3.1.11)$$

где  $\sigma^2 = \langle (\alpha - \alpha_0)^2 \rangle$  — дисперсия  $\alpha$ . Обозначение  $\langle \dots \rangle$  используется здесь для усреднения с распределением  $P(\alpha)$ . Решением (3.1.11) при условии  $1 - \alpha_0^4/4 > 0$ , как легко убедиться непосредственной подстановкой, является выражение

$$w(Z) = \frac{\sqrt{1 - \alpha_0^4/4}}{\pi} \frac{1}{Z^2 - \alpha_0 Z + 1} \left\{ 1 + \frac{\sigma^2}{\alpha_0} \frac{Z^3 - Z}{(Z^2 - \alpha_0 Z + 1)^2} \right\}. \quad (3.1.12)$$

Отношение модулей двух последовательных векторов состояний дается соотношением

$$\frac{|X_{l+1}|}{|X_l|} = \frac{(u^2(l+1) + u^2(l))^{1/2}}{(u^2(l) + u^2(l-1))^{1/2}} = \frac{(1 + Z_{l+1}^2)^{1/2}}{(1 + Z_l^2)^{1/2}} |Z_l|. \quad (3.1.13)$$

Усредняя логарифмы этого отношения, получаем

$$\left\langle \ln \frac{|X_{l+1}|}{|X_l|} \right\rangle = \langle \ln |Z_l| \rangle + \left\langle \ln \frac{(1 + Z_{l+1}^2)^{1/2}}{(1 + Z_l^2)^{1/2}} \right\rangle. \quad (3.1.14)$$

В случае стационарной плотности вероятности второй член в правой части (3.1.14) обращается в нуль, и с помощью (3.1.12) можно записать



$$\left. \begin{aligned} \gamma(\omega) &\equiv \lim_{l \rightarrow \infty} \langle \ln |Z_l| \rangle = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dZ w(Z) \ln Z^2 = \\ &= \frac{\sigma^2}{8} \frac{1}{1 - \alpha_0^2/4} = \frac{(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \omega^2}{8 \langle M \rangle \gamma (1 - \langle M \rangle \omega^2/4\gamma)}, \\ &\left( 1 - \frac{\langle M \rangle}{4\gamma} \omega^2 > 0 \right). \end{aligned} \right\} \quad (3.1.15)$$

Усреднение  $\langle \dots \rangle$  в последнем выражении означает усреднение по распределению  $M(l)$ . Величина  $\gamma(\omega)$ , как видно из (3.1.15), положительна. Это указывает на экспоненциальный [вида  $\exp(l \gamma(\omega))$ ] рост амплитуды решения (3.1.3) в среднем. Вообще говоря, можно полагать, что каждая собственная функция локализована вблизи некоторого узла  $l_0$ , т. е. спадает как  $\exp(-|l - l_0| \gamma(\omega))$ . Величину  $\gamma^{-1}(\omega)$  можно в этом смысле идентифицировать с длиной локализации  $L_d(\omega)$ . При низких частотах, как следует из (3.1.15), выполняется соотношение  $L \sim \omega^2$ , т. е. тенденция к делокализации с уменьшением частоты быстро усиливается.

В связи с обсуждавшимися выше машинными экспериментами отметим, что делокализованные состояния не могут быть строго определены в конечной системе. Тем не менее обычно считается, что локализация собственных состояний в таких системах тесно связана с существованием экспоненциально локализованных состояний в бесконечных системах. В цепочке из  $N$  атомов собственное состояние с частотой  $\omega$  выглядит хорошо локализованным лишь при выполнении условия  $\gamma(\omega)N/2 \gg 1$ . С помощью этого соотношения и низкочастотной асимптотики (3.1.15) мы можем записать следующее условие локализации состояния:

$$\omega \gg 4 \sqrt{\frac{\langle M \rangle \gamma}{N(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}} \equiv \omega_d. \quad (3.1.16)$$

Здесь  $\omega_d$  — так называемая граничная частота; в пределе  $N \rightarrow \infty$  она стремится к нулю.

Следует отметить, что в неупорядоченной гармонической цепочке с фиксированными концами теплопроводность в пределе  $N \rightarrow \infty$  исчезает, а для периодической цепочки с фиксированными концами она расходится. Первое утверждение следует из экспоненциального роста некоторых решений, т. е. из факта локализации колебательных мод (см. обзор Исии [188]).

Читателя, интересующегося возможностями расчета различных характерных длин локализованного состояния в неупорядоченной цепочке, мы отсылаем к работе [289].

### 3.1.2. Локализация в модели Андерсона

В настоящее время проблема локализации в трехмерной неупорядоченной системе для электронов понята гораздо лучше, чем для колебательных мод. Это объясняется отчасти интересом к "электронной" проблеме (из-за того, что локализация электронов сильно влияет на электрические свойства неупорядоченных материалов), отчасти тем, что при исследовании локализации решеточных колебаний возникают специфические вычислительные трудности (из-за матричного вида силовых постоянных и наличия правила сумм (1.3.52), которое связывает диагональные и недиагональные силовые постоянные).

Большинство работ по проблеме локализации электронов основывается на модели Андерсона [12, 13]. Это одноэлектронная модель неупорядоченности в приближении сильной связи. Изучение при некоторых упрощающих предположениях локализации колебательных мод математически сходно с соответствующей задачей для электронов в модели Андерсона. Поэтому здесь, пожалуй, будет уместно кратко изложить подход к проблеме локализации в модели Андерсона, а в следующем разделе обсудить применимость полученных результатов для описания колебательных мод.

Гамильтониан модели Андерсона имеет вид

$$H = \sum_l |l\rangle \epsilon_l \langle l| + \sum_{ll'} |l\rangle V_{ll'} \langle l'|. \quad (3.1.17)$$

Здесь  $|l\rangle$  обозначает связанное с  $l$ -м узлом в периодической решетке состояние Ванье ( $\langle l | l' \rangle = \delta_{ll'}$ ,  $\sum_l |l\rangle \langle l| = 1$ ). Беспорядок обычно вводится с помощью предположения о взаимной независимости случайных величин  $\epsilon_l$ , распределение вероятности которых описывается известной функцией  $P(\epsilon_l)$ , при условии, что  $V_{ll'}$  равно  $V$  для ближайших соседей и нулю в противном случае (диагональный беспорядок). Андерсон определяет локализацию следующим образом. Пусть в момент  $t = 0$  электрон находится на некотором узле, скажем узле 0. Тогда, если узел 0 принадлежит какому-либо локализованному состоянию, электрон имеет конечную вероятность находиться вначале в этом состоянии, а значит, имеется конечная вероятность  $p_{00}$  найти электрон на том же самом узле при  $t \rightarrow \infty$ . В противном случае, если узел 0 не входит ни в какое локализованное состояние, электрон продиффундирует прочь и вероятность  $p_{00} = 0$ .

Усредненную по времени вероятность найти при  $t \rightarrow \infty$  электрон в состоянии  $|0\rangle$ , если в момент  $t = 0$  он находился в этом же состоянии

$|0\rangle$ , можно записать в виде

$$p_{00} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\varepsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_0(E + i\varepsilon) G_0(E - i\varepsilon), \quad (3.1.18)$$

где  $G_0(E)$  — нулевой диагональный элемент гриновской функции

$$G(E) = [E - H]^{-1}, \quad (3.1.19)$$

т.е.  $G_0(E) = \langle 0 | (E - H)^{-1} | 0 \rangle$ . Выражение (3.1.18) можно получить следующим образом. Если в момент  $t = 0$  электрон находился в состоянии  $|\psi(0)\rangle$ , а во время  $t$  его волновая функция есть  $|\psi(t)\rangle$ , то вероятность обнаружить электрон в это время в состоянии  $|\psi(0)\rangle$  будет

$$\begin{aligned} |\langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle|^2 &= \sum_{\substack{nn' \\ (E_n + E_{n'})}} |\langle \Psi(0) | \Phi_n \rangle|^2 |\langle \Psi(0) | \Phi_{n'} \rangle|^2 \times \\ &\times \cos \frac{1}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t + \\ &+ \sum_{\substack{nn' \\ (E_n = E_{n'})}} |\langle \Psi(0) | \Phi_n \rangle|^2 |\langle \Psi(0) | \Phi_{n'} \rangle|^2, \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

где  $|\Phi_n\rangle$  — собственные состояния  $H$  с энергией  $E_n$ . Первый член в правой части (3.1.20) при усреднении по времени  $(1/t) \int_0^t dt \dots$  в пределе  $t \rightarrow \infty$  исчезает. Второй член запишем в виде

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \langle \Psi(0) | G(E + i\varepsilon) | \Psi(0) \rangle \langle \Psi(0) | G(E - i\varepsilon) | \Psi(0) \rangle. \quad (3.1.21)$$

В этом можно убедиться непосредственно, воспользовавшись разложением  $|\psi(0)\rangle$  по собственным функциям  $|\Phi_n\rangle$ . Выражение (3.1.21) при учете равенства  $|\psi(0)\rangle = |0\rangle$  совпадает с правой частью (3.1.18).

Перепишем формулу (3.1.18) в виде

$$p_{00} = \int_{-\infty}^{\infty} dE f_0(E), \quad (3.1.22)$$

где

$$f_0(E) = N_0(E) Z_0(E), \quad (3.1.23)$$

$$Z_0(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[ 1 - \frac{A_0(E + i\varepsilon) - A_0(E - i\varepsilon)}{2i\varepsilon} \right]^{-1}, \quad (3.1.24)$$

$$N_0(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i}{2\pi} [G_0(E + i\varepsilon) - G_0(E - i\varepsilon)] = \sum_n |\langle 0 | \Phi_n \rangle|^2 \delta(E - E_n). \quad (3.1.25)$$

Здесь  $\Delta_0(E)$  – собственно-энергетическая часть, определяемая соотношением

$$G_0(E) = [E - \epsilon_0 - \Delta_0(E)]^{-1}, \quad (3.1.26)$$

а  $N_0(E)$  – плотность состояний (взвешенная с энергией  $E$  на узле 0. Последнее выражение в (3.1.25) получено с помощью формулы

$$G(E) = \sum_n \frac{|\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|}{E - E_n} \quad (3.1.27)$$

и представления (2.1.21).

Величина  $f_0(E)$  положительна, поскольку  $G_0(E + i\epsilon) = [G_0(E - i\epsilon)]^*$ . Ее можно рассматривать, таким образом, как вклад в  $p_{00}$  от состояний с энергией  $E$ . Разрез функции  $\Delta_0(E)$  по действительной оси, как следует из (3.1.24), соответствует делокализованным состояниям. Действительно, при этом  $Z_0(E) = 0$ , а значит, и  $f_0(E) = 0$ , в то время как  $N_0(E) \neq 0$ . Локализованные состояния отвечают  $Z_0(E) \neq 0$  и, конечно,  $N_0(E) \neq 0$ . Мнимая часть  $\Delta_0(E)$  в области энергий локализованных состояний стремится к нулю при стремлении к нулю мнимой части  $E$  всюду, за исключением конечного числа точек, где возникают  $\delta$ -функциональные особенности. Обращение  $Z_0(E)$  в нуль из-за этих особенностей ничего не говорит о локализации или делокализации состояний с энергией  $E$ , поскольку  $N_0(E)$  при этом также зануляется. Состояние с энергией  $E$ , таким образом, локализовано только в случае аналитической зависимости  $\Delta_0(E)$  от  $E$ . Отметим, что принципиальное различие в поведении мнимой части  $\Delta_0(E)$  для локализованных и делокализованных состояний исчезает при конфигурационном усреднении  $\Delta_0(E)$ , поскольку  $\delta$ -функциональные особенности при этом размываются в непрерывные ненулевые функции. Необходимо, следовательно, находить функцию распределения плотности вероятности величины  $\Delta_0(E)$ , а не ее усредненное значение.

Для изучения аналитических свойств  $\Delta_0(E)$  воспользуемся разложением  $\Delta_0(E)$  в соответствующие ряды теории возмущений и исследуем их сходимость. Этот подход основан на допущении, что при локализации состояний с энергией  $E$  функция  $\Delta_0(E)$  является аналитической и, значит, ее можно разложить в ряд. Если можно доказать сходимость этого ряда, то исходное предположение о локализации состояний будет справедливым, в противном случае оно неверно и состояния с энергией  $E$  должны быть делокализованными.

Чтобы получить разложение  $\Delta_0(E)$  в ряд по известным величинам, обратимся к уравнению для функции Грина

$$(E - \epsilon_l) G_{ll'} = \delta_{ll'} + \sum_{l''} V_{ll''} G_{l''l'} \quad (V_{ll} = 0), \quad (3.1.28)$$

$$G_{ll'} = \langle l | [E - H]^{-1} | l' \rangle, \quad (3.1.29)$$

и с помощью итераций недиагональные элементы  $G$  в правой части уравнения выразим через диагональные. Тогда, воспользовавшись соотношением (3.1.26), получим

$$\Delta_0(E) = \sum_r V_{0r} g_r(E) V_{r0} + \sum_{l''} V_{0l''} g_{l''}(E) V_{l''0} + \dots, \quad (3.1.30),$$

где

$$g_l(E) = [E - \epsilon_l]^{-1}. \quad (3.1.31)$$

Графическое представление ряда (3.1.30) содержит все пути, начинающиеся в точке  $0$  и возвращающиеся в нее лишь в конце. Этот ряд, однако, обладает двумя существенными недостатками: 1) возможное возникновение фиктивной расходимости из-за наличия путей, связывающих узлы с малым энергетическим знаменателем; 2) отсутствие у ряда правильных аналитических свойств. В связи с последним недостатком отметим, что выполняется соотношение

$$G_{ll'}^r = G_{ll'} - G_{lr} G_{r'l'} / G_{rr}, \quad (3.1.32)$$

где  $G^r$  обозначает гриновскую функцию системы с  $\epsilon_r \rightarrow \infty$ . Это равенство можно получить, заменяя в (3.1.28)  $\epsilon_l$  на  $\epsilon_l^r = \epsilon_l + (\epsilon_r^r - \epsilon_r) \delta_{lr}$ , выражая  $G(\dots, \epsilon_r^r, \dots)$  через  $G(\dots, \epsilon_r, \dots)$  и, наконец, устремляя  $\epsilon_r^r$  к бесконечности. Нули  $G_0$  (полюсы  $\Delta_0$ ), как следует из (3.1.32), определяются полюсами  $G_{ll}^0$  ( $l$  таково, что  $G_{0l} \neq 0$ ). Полюсы  $\Delta_0$ , таким образом, не совпадают с энергиями  $\epsilon_l$ , как, казалось бы, можно было заключить из (3.1.30).

Избежать вышеупомянутых трудностей можно, исключив при суммировании ряда необходимость учитывать пути, связывающие одинаковые узлы. Чтобы достичь этой цели, запишем (3.1.28) в виде

$$\sum_{l''} S_{ll''} G_{l''l'} = \delta_{ll'}, \quad (3.1.33)$$

где

$$S_{ll'} = (E - \epsilon_l) \delta_{ll'} - V_{ll'}. \quad (3.1.34)$$

Функцию  $G_0$  можно представить как

$$G_0 = S^0 / S, \quad (3.1.35)$$

где  $S$  — детерминант матрицы  $S$ , а  $S^0$  — ее главный минор, получающийся, если из  $S^*$  вычеркнуть нулевые строку и столбец.

Из (3.1.35) и (3.1.26) получаем

$$\Delta_0 = E - \epsilon_0 - \frac{S}{S^0}. \quad (3.1.36)$$

Аналогично можем определить

$$\Delta_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}} = E - \epsilon_{l_i} - \frac{S^{0l_1 \dots l_{i-1}}}{S^{0l_1 \dots l_{i-1} l_i}}, \quad (3.1.37)$$

$$G_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}} = [E - \epsilon_{l_i} - \Delta_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}}]^{-1}, \quad (3.1.38)$$

где  $S^{0l_1 \dots l_i}$  — главный минор, получающийся, если из  $S$  вычеркнуть 0-е,  $l_1$ -е, ..., и  $l_i$ -е столбец и строку. Детерминант  $S$  может быть записан с помощью главных миноров в виде

$$S = S_{l_1 l_1} S^{l_1} + \sum_{m=2}^{\infty} \sum'_{l_2 l_3 \dots l_m} (-1)^{m-1} S_{l_1 l_2} S_{l_2 l_3} \dots S_{l_{m-1} l_m} S^{l_1 l_2 l_3 \dots l_m}, \quad (3.1.39)$$

где штрих при знаке суммы означает, что суммирование должно производиться по всем наборам различных индексов  $l_2, l_3, \dots, l_m$ , каждый из которых отличен от  $l_1$ . Подставляя теперь (3.1.39) в (3.1.36) и используя (3.1.37) и (3.1.38), мы получаем так называемое перенормированное разложение в ряд теории возмущений

$$\Delta_0(E) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum'_{l_1 \dots l_m} V_{0l_1} G_{l_1}^0(E) V_{l_1 l_2} G_{l_2}^{0l_1}(E) \dots V_{l_{m-1} l_m} G_{l_m}^{0l_1 \dots l_{m-1}}(E) V_{l_m 0}. \quad (3.1.40)$$

( $l_1, \dots, l_m$  — различные).

По аналогии с (3.1.32) можно показать, что полюса  $G_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}}$  совпадают с нулями  $G_{l_i+1}^{0l_1 \dots l_i}$ . В соответствии с этим в (3.1.40) все полюса, за исключением полюсов  $G_l^0$ , сокращаются. Выражение (3.1.40) для  $\Delta_0(E)$  имеет, таким образом, правильное аналитическое поведение, и многократное рассеяние на одном и том же узле, приводящее к фиктивной расходимости ряда (3.1.30), исключается. Цена, которую приходится за это платить, — появление дополнительного слагаемого

$\Delta_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}}$  в каждом энергетическом знаменателе. Эти слагаемые

можно выразить с помощью соотношений, аналогичных (3.1.40). Повторяя процесс исключения всех неизвестных из правой части уравнения (3.1.40), мы получим представление каждого слагаемого уравнения (3.1.40) в виде бесконечной цепной дроби. Для сходимости всего перенормированного разложения требуется: 1) сходимость итерационного про-

цесса для собственных энергий в энергетических знаменателях; 2) сходимость самого ряда (3.1.40) (т.е. так называемого перенормированного ряда теории возмущений). До сих пор исследования сходимости разложения ограничивались либо изучением сходимости итерационного процесса [1, 177], либо перенормированного ряда [12, 126].

При анализе итерационного процесса в правой части уравнения (3.1.40) удерживался лишь главный член. Кроме того, различие между собственной энергией в правой части результирующего уравнения и соответствующим выражением в левой части уравнения мы пренебрегали. В результате получается следующее уравнение:

$$\Delta_0(E) = \sum_l \frac{(V_{0l})^2}{E - \epsilon_l - \Delta_l(E)}. \quad (3.1.41)$$

Отметим, что это уравнение является точным для так называемой решетки Бете (см. разд. 3.3.2). Величина, представляющая интерес, — это плотность распределения вероятности  $w_{\Delta_0}(\Delta_0)$ . Предположим для простоты, что  $V_{ll'}$  постоянны для ближайших узлов, а величины  $\epsilon_l$ , рассматриваемые как независимые переменные, характеризуются функцией распределения вероятности  $P(\epsilon_l)$ . В этом случае плотность распределения вероятности определяется уравнением

$$w_{\Delta_0}(\Delta_0) = \int \prod_{l=1}^z d\epsilon_l d\Delta_l \delta\left(\Delta_0 - \sum_l \frac{(V_{0l})^2}{E - \epsilon_l - \Delta_l(E)}\right) P(\epsilon_l) w_{\Delta_l}(\Delta_l). \quad (3.1.42)$$

Здесь  $z$  — координационное число. Величины  $\Delta_0$  и  $\Delta_l$  в (3.1.41) статистически эквивалентны; отсюда следует условие самосогласования, а именно:  $\Delta_0$  в левой части уравнения должно иметь то же статистическое распределение, что и  $\Delta_l$  в правой части. Это означает, что в обеих частях уравнения (3.1.42)  $w_{\Delta_i}(\Delta_i)$  можно заменить на  $w(\Delta_i)$ . Существование локализованных состояний определяется наличием решений уравнения самосогласования с  $\text{Im} \Delta_0(E)$ , пропорциональной  $\text{Im} E$ .

При исследовании сходимости перенормированного ряда теории возмущений подразумевается, что итерационная процедура сходится. Вопрос сводится к задаче найти распределение вероятности величины

$$\Delta_0^{(M)}(E) = V \sum' \frac{V}{e_{l_1}} \frac{V}{e_{l_2}} \dots \frac{V}{e_{l_M}} \quad (3.1.43)$$

в пределе  $M \rightarrow \infty$ . Здесь  $e_{l_i} = E - \epsilon_{l_i} - \Delta_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}}$  — случайные

функции с некоторой функцией распределения, а сумма берется по всем путям из  $M$  шагов без самопересечений, начинающихся и заканчивающихся в узле  $0$ . В настоящее время задача нахождения распределения вероятности  $\Delta_0^{(M)}(E)$  еще далека от своего решения. Это связано с тем, что различные вклады в сумму (3.1.43) не являются независимыми друг от друга, а значит, необходимо знать степень статистической независимости этих вкладов. До сих пор изучены лишь два предельных случая — отсутствия корреляции и очень сильной корреляции. В последнем случае оказывается возможным определить так называемую функцию локализации  $L(E)$  с помощью соотношения [126]

$$L(E) = \lim_{M \rightarrow \infty} (V^{M+1} \sum' \tilde{G}_{l_1}^0 \tilde{G}_{l_2}^{0l_1} \dots \tilde{G}_{l_M}^{0l_1 \dots l_{M-1}})^{1/M}, \quad (3.1.44)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \ln \tilde{G}_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}} &= \langle \ln |G_{l_i}^{0l_1 \dots l_{i-1}}| \rangle = \\ &= \langle \ln |[E - \epsilon_{l_i} - \Delta_{l_i}^{0 \dots l_{i-1}}(E)]^{-1}| \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (3.1.45)$$

Здесь штрих означает суммирование по всем путям из  $M$  шагов без самопересечений;  $\langle \dots \rangle$  отвечает конфигурационному усреднению. Функция  $L(E)$  обладает тем свойством, что, если  $L(E) < 1$  ( $> 1$ ), перенормированный ряд сходится (расходится), т. е. соответствующие состояния локализованы (делокализованы). Энергии  $E_c$ , определяемые условием  $L(E_c) = 1$ , отделяют области локализованных и протяженных состояний. Отметим, что наличие конфигурационного усреднения в (3.1.45) никоим образом не означает необходимости проводить конфигурационное усреднение перенормированного ряда теории возмущений. Более детальное изложение последнего метода, часто называемого  $L(E)$ -методом, содержится в обзоре Личчарделло и Эконому [242].

В последние годы изложенные выше методы использовались при изучении проблем: 1) локализации недиагональным беспорядком и 2) локализации в двумерных ( $d = 2$ ) системах. Недиагональный беспорядок приводит к локализации, по-видимому, вполне аналогично диагональному беспорядку [140, 315]. Однако в первом случае для некоторого распределения недиагональных элементов делокализованные состояния могут существовать в середине зоны при любой степени беспорядка [18]. Используемый подход — и это согласуется с другими методами (см. примечания, сделанные в корректуре, с . 239) — приводит к выводу о локализации при  $d \leq 2$  всех состояний при сколь угодно слабом (диагональном) беспорядке [360], в то время как при  $d = 3$  полная локализация возможна лишь при вполне конечном беспорядке [361].



### 3.1.3. Локализация колебательных состояний в трехмерных системах

Условие локализации колебательных состояний в неупорядоченных гармонических системах может быть представлено в форме, вполне аналогичной условию локализации электронов в модели Андерсона. Для колебательных состояний мы можем определить локализацию следующим образом. Предположим, что при  $t = 0$  все атомы находятся в покое, а в момент  $t = 0$  на некоторый атом, скажем атом в узле  $0$ , подействовала мгновенная внешняя сила. В результате атом начал колебаться. Если он продолжает колебаться (с конечной амплитудой) при  $t \rightarrow \infty$ , это означает, что локализованное колебательное состояние включает в себя узел  $0$ , в противном случае такого состояния нет.

Уравнение движения рассматриваемой системы имеет вид [ср. (1.3.2)]

$$M(l) \ddot{u}_\alpha(lt) = - \sum_{l'} \Phi_{\alpha\alpha'}(ll') u_{\alpha'}(l't) + f_\alpha \delta_{l0} \delta(t), \quad (3.1.46)$$

где второй член в правой части описывает воздействие внешней силы на систему. С помощью этого уравнения получаем выражение для фурье-образа смещений

$$u_\alpha(l\omega) = - \sum_{\alpha'} G_{\alpha\alpha'}(l0, \omega) f_{\alpha'}, \quad (3.1.47)$$

где  $G$  – гриновская функция, определяемая соотношением (2.1.29) с  $\omega \rightarrow \omega + i\epsilon$ . Используя (3.1.47), находим квадрат амплитуды колебаний

$$|u(0t)|^2 = \sum_{\alpha} [G_{\alpha\alpha'}(00, t)]^2 f^2, \quad (3.1.48)$$

где для простоты мы предположили, что  $f_\alpha = \delta_{\alpha\alpha'} f$ . С помощью (2.1.38)  $G_{\alpha\alpha'}(00, t)$  можно представить в виде

$$G_{\alpha\alpha'}(00, t) = - \frac{\Theta(t)}{M(0)} \sum_s \frac{B_\alpha^{(s)}(0) B_{\alpha'}^{(s)}(0)}{\omega_s} \sin \omega_s t. \quad (3.1.49)$$

Подставляя теперь это выражение в (3.1.48) и усредняя по времени полученное уравнение, получаем

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' |u(0t')|^2 \frac{1}{f^2} = \frac{1}{[M(0)]^2} \sum_{\substack{\alpha\beta\beta' \\ (\omega_s = \omega_{s'})}} \frac{B_\alpha^{(s)}(0) B_\beta^{(s)}(0) B_{\beta'}^{(s')}(0) B_{\alpha'}^{(s')}(0)}{2\omega_s^2}. \quad (3.1.50)$$

Используя (2.1.38), легко показать, что правая часть (3.1.50) равна

сумме по  $\alpha$  величин

$$p_{00}^{\alpha\alpha'} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_{\alpha\alpha'}(00, \omega + i\varepsilon) G_{\alpha\alpha'}(00, \omega - i\varepsilon), \quad (3.1.51)$$

аналогичных выражению (3.1.18), характеризующему локализацию электронов.

Вообще говоря, из-за матричной формы силовых постоянных локализацию колебательных состояний исследовать сложнее, чем электронную локализацию. По этой причине общий подход к проблеме локализации колебательных состояний (в трехмерных и двумерных системах), базирующийся на (3.1.51), до сих пор не разработан. Однако при некоторых упрощающих предположениях соответствующую колебательную задачу можно свести к электронной и полученные для электронов результаты использовать, чтобы качественно понять проблему локализации колебательных состояний. Продемонстрируем это на примере уравнения для функции Грина регулярной системы с массовым беспорядком (ср. (2.1.27), (3.1.52)):

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha''} \left( M(l) \omega^2 \delta_{\alpha\alpha''} + \sum_{l''(\neq l)} \Phi_{\alpha\alpha''}(ll'') \right) G_{\alpha''\alpha'}(l'l) = \\ = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\substack{l'' \\ \alpha''}} \Phi_{\alpha\alpha''}(ll'') G_{\alpha''\alpha'}(l''l'), \end{aligned} \quad (3.1.52)$$

которое сопоставим с уравнением (3.1.28) для электронной гриновской функции в модели Андерсона. Сделаем сильное допущение, что  $\Phi_{\alpha\alpha'}(ll') = \delta_{\alpha\alpha'} \Phi(ll')$ , а также предположим, что  $\Phi(ll') = -\gamma$  для ближайших соседей и нулю во всех других случаях. При этом для  $G(ll') \equiv -G_{\alpha\alpha}(ll')$  (знак минус в определении выбран для удобства сравнения соответствующих фононных и электронных задач) получим уравнение

$$(z\gamma - M(l) \omega^2) G(l'l) = \delta_{ll'} + \gamma \sum_{l''(\neq l)} G(l''l'), \quad (3.1.53)$$

где  $z$  — координационное число. Когда  $V_{ll'} = V$  для ближайших соседей и нулю во всех других случаях, уравнение (3.1.28) для электронной гриновской функции имеет вид

$$(E - \epsilon_l) G_{ll'} = \delta_{ll'} + V \sum_{l''(\neq l)} G_{l''l'}. \quad (3.1.54)$$

Предположим далее, что массы  $M(l)$  (энергии  $\epsilon_l$ ) обладают конечной функцией распределения, центрированной и имеющей пик при  $M^0(\epsilon^0)$  полной ширины  $\Delta M(W)$ . Сравнивая (3.1.53) и (3.1.54), мы видим, что

колебательная задача сводится к электронной с помощью подстановки

$$z\gamma = E, \quad M(l)\omega^2 = \epsilon_l, \quad M^0\omega^2 = \epsilon^0, \quad \Delta M\omega^2 = W, \quad \gamma = V. \quad (3.1.55)$$

На рис. 3.5 представлен типичный результат исследования электронной локализации  $L(E)$ -методом (см. разд. 3.1.2). Штриховой линией на плоскости  $E' - W$  (где  $E' = E - \epsilon^0$ ) показаны граничные энергии, определяемые из условия  $L(E_c) = 1$ , по которым разделяются локализованные и делокализованные состояния. Область локализованных состояний ( $L < 1$ ) заштрихована, а область делокализованных состояний ( $L > 1$ ) не заштрихована. Используя третье и четвертое соотношения (3.1.55), мы можем записать величину  $E'$ , определенную выше, в виде

$$E' = zV - \frac{M^0}{\Delta M} W. \quad (3.1.56)$$

Уравнение (3.1.56) на плоскости  $E' - W$  представляет собой прямую линию, при движении вдоль которой величина  $\omega^2$  изменяется. Эта линия имеет наклон  $\tan \Phi = \Delta M / M^0$ , и, поскольку  $M(l) \geq 0$ , максимальный

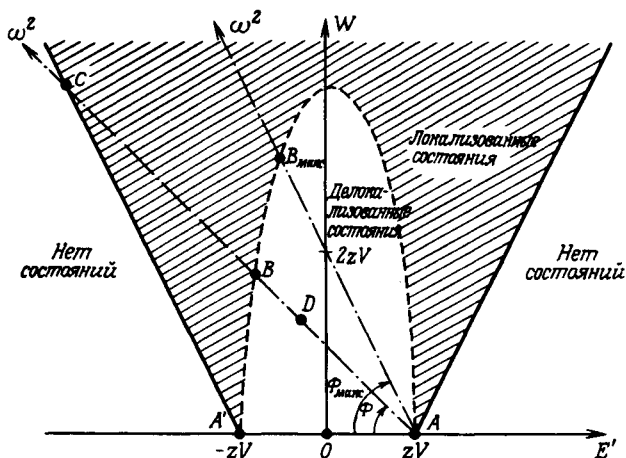


Рис. 3.5. Локализация в модели Андерсона. Сплошная линия указывает границы зоны, пунктирная — отделяет делокализованные и локализованные состояния. Для электронных состояний  $W$  представляет собой полную ширину распределения около энергии  $\epsilon^0$  (см. текст), а  $E'$  — энергия, отсчитываемая от  $\epsilon^0$ . Для колебательных состояний ось частоты представляет собой прямую линию, начинающуюся в точке  $A$  и составляющую угол  $\Phi$  с осью  $E'$ . (Согласно [125].)

наклон будет  $(\tan \Phi)_{\max} = 2$ . Частота, соответствующая произвольной точке на плоскости, дается соотношением

$$\omega^2 = \frac{(AD)}{((M^0)^2 + (\Delta M)^2)^{1/2}}, \quad (3.1.57)$$

где  $(AD)$  обозначает расстояние между точками  $D$  и  $A$ . Точка  $A$  — начальная точка линии (3.1.56). Линия (3.1.57) для колебательной задачи соответствует, таким образом, оси  $\omega^2$  с масштабом, пропорциональным  $((M^0)^2 + (\Delta M)^2)^{1/2}$ . Как видно из рис. 3.5, вплоть до частоты

$$\omega_B^2 = \frac{(AB)}{((M^0)^2 + (\Delta M)^2)^{1/2}} \quad (3.1.58)$$

(точка  $B$  лежит на кривой  $L(E_c) = 1$ ) все моды делокализованы. В случае слабого беспорядка, т.е. малой величины  $\Phi$  локализованы лишь высокочастотные моды.

На рис. 3.6 представлены результаты исследования локализации мод в простой системе с изотропным беспорядком, обладающей акустической и оптической ветвями фононного спектра. В этой системе узлы простой кубической решетки поочередно заселены атомами двух типов. Предполагается, что массы атомов первого (второго) типа имеют общую функцию распределения; она центрирована, имеет пик при  $M_1$  ( $M_2$ ) и полную ширину  $\Delta W_1$  ( $\Delta W_2$ ). Силовые постоянные выбираются в том же виде, что и постоянные, используемые при получении уравнения (3.1.53). Функция локализации рассчитывалась в простом приближении без учета собственной энергии в выражении (3.1.45). Полученные результаты указывают на локализацию высокочастотных оптических мод. В случае достаточно сильного беспорядка локализация также наблюдается вблизи нижнего края спектра оптической моды и верхнего края спектра акустической моды.

Следует отметить, что в колебательной задаче в отличие от электронной недиагональный беспорядок всегда связан с наличием диагонального беспорядка. Таким образом, при наличии недиагонального беспорядка результаты, полученные для электронов, нельзя использовать при рассмотрении колебаний решетки. Заметим, что и в спиновых системах диагональный и недиагональный беспорядки между собой коррелированы.

Характер колебательных состояний в моделях реальных структурно неупорядоченных материалов исследовался до сих пор лишь численными методами (см. разд. 3.3.1). Основные выводы относительно локализации,

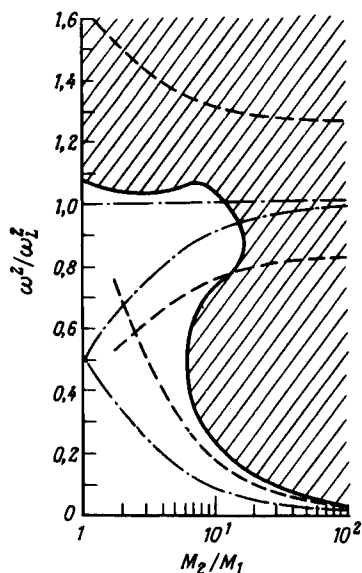


Рис. 3.6. Области локализованных (заштрихованы) и делокализованных (незаштрихованы) колебательных состояний неупорядоченной простой кубической системы с взаимодействием ближайших соседей и двумя типами атомов. Распределение масс атомов описывается одной и той же функцией распределения, имеющей пики при  $M_1$  и  $M_2$  и полную ширину  $\Delta W_1 = M_1$  и  $\Delta W_2 = 0,4 M_2$  соответственно. Штрихпунктирная линия указывает края зоны в отсутствие беспорядка;  $\omega_L$  — соответствующая максимальная частота системы, пунктирная линия схематически показывает смещение краев зон под действием беспорядка. (Согласно [57].)

полученные этими методами, качественно согласуются с приведенными выше результатами.

## 3.2. Возбуждения типа плоских волн

### 3.2.1. Экспериментальные и численные результаты

Эксперименты по неупругому рассеянию "холодных" нейтронов указывают на существенную роль эффектов когерентности в некристаллических материалах. Наличие таких эффектов подразумевает возможность описывать колебательные возбуждения данных материалов приближенно в терминах возбуждений типа плоских волн, т.е. фононов. Поскольку плоские волны не могут быть точными собственными состояниями неупоря-

доченной системы, эти возбуждения из-за рассеяния на структурных неоднородностях разрушаются, и понятие фонона имеет смысл, лишь если его время жизни превосходит примерно один период колебаний. Следует отметить, что аналогичные когерентные эффекты также наблюдались в простых жидкостях и аморфных ферромагнитных материалах. Это свидетельствует о наличии коллективных возбуждений соответственно фоновонного и магнонного типов в простых жидкостях и аморфных ферромагнетиках.

Перед тем как перейти к обсуждению основных экспериментальных и численных результатов, приведем ряд формул, описывающих коллективное движение. Экспериментально наблюдаемая величина, характеризующая это движение, — сечение когерентного нейтронного рассеяния. Сечение пропорционально функции рассеяния (динамический структурный фактор), определяемой соотношением [см. (ПЗ.67), (ПЗ.74)]

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \sum_{l'l'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}(l,t)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}(l',0)} \rangle, \quad (3.2.1)$$

где  $\hbar\mathbf{k}$  и  $\hbar\omega$  — это изменение импульса и Энергии в процессе рассеяния;  $\mathbf{R}(l, t)$  обозначает положение  $l$ -го атома в момент времени  $t$ ;  $\langle \dots \rangle$  представляет собой термодинамическое усреднение, а в случае необходимости (неупорядоченные тела) и конфигурационное усреднение; наконец,  $N$  — число атомов в системе. Отметим, что в литературе функцию рассеяния  $S(\mathbf{k}, \omega)$  часто определяют как фурье-образ корреляционной функции *флуктуаций* плотности числа частиц, а не непосредственно самой этой плотности. В этом случае в (ПЗ.72) плотность числа частиц  $n(\mathbf{x}, t)$  следует заменить на  $(n(\mathbf{x}, t) - \rho)$  ( $\rho$  — средняя плотность числа частиц), что приводит к появлению добавочного члена  $-\rho(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega)$  в правой части уравнения (3.2.1). Этот член устраняет расходимость для рассеяния вперед. Для твердых тел, где  $\mathbf{R}(l) = \mathbf{x}(l) + \mathbf{u}(l)$  (см. обозначения к (1.2.1)), в гармоническом приближении функция рассеяния для однофононных процессов записывается в виде (см. (ПЗ.95))

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{e^{-2W}}{2\pi N} \sum_{l'l'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))} (\mathbf{k}\mathbf{u}(l, t)) (\mathbf{k}\mathbf{u}(l', 0)) \rangle, \quad (3.2.2)$$

где  $W$  — фактор Дебая — Уоллера (ПЗ.83); здесь предполагается, что он не зависит от конфигурационного усреднения.

В случае когда частотная зависимость  $S(\mathbf{k}, \omega)$  имеет острые пики, частота этих пиков как функция волнового вектора  $\mathbf{k}$  определяет дисперсионную кривую элементарных возбуждений в системе (см., например, (ПЗ.97)). Эта кривая называется дисперсионным соотношением для флуктуаций плотности. Цванциг [438] показал, что возбуждения фононного типа в жидкостях и стеклах можно строить безотносительно к опорной решетке, если от переменных "координата" и "импульс" перейти к переменным "импульс" и "сила" в динамическом описании. Оказывается, что продольная фурье-компонента тока

$$J_{\parallel}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{M} \sum_l \mathbf{k} p(l, t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}(l,t)} \quad (3.2.3)$$

в таких системах становится коллективной переменной, описывающей возбуждения фононного типа. Здесь  $p(l, t)$  — импульс  $l$ -го атома в момент времени  $t$  и  $M$  — масса атома; предполагается, что  $M$  не зависит от  $l$ . Ввиду той роли, которую играет  $J_{\parallel}(\mathbf{k}, t)$  можно ожидать, что корреляционная функция продольного тока

$$C_{\parallel}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle J_{\parallel}^*(\mathbf{k}, t) J_{\parallel}(\mathbf{k}, 0) \rangle \quad (3.2.4)$$

обладает осцилляторным (затухающим) временным поведением. Таким образом, фурье-представление

$$C_{\parallel}(\mathbf{k}, \omega) = \omega^2 S(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.2.5)$$

можно использовать для получения дисперсионной кривой, изучая зависимость от  $\mathbf{k}$  пиков функции  $C_{\parallel}(\mathbf{k}, \omega)$ . Это дает так называемое дисперсионное соотношение для флуктуаций тока. Недавно были высказаны соображения в пользу того, чтобы использовать для получения дисперсионных соотношений функцию рассеяния  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , а не функцию  $C_{\parallel}(\mathbf{k}, \omega)$ , поскольку иногда функция  $C_{\parallel}(\mathbf{k}, \omega)$  обладает рядом фиктивных пиков, которые нельзя поставить в соответствие коллективным модам (см., например, работу [429]).

В дальнейшем нам понадобится также статический структурный фактор; он определяется выражением

$$S(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \langle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}(l)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}(l')} \rangle. \quad (3.2.6)$$

В кристалле  $S(\mathbf{k})$  имеет  $\delta$ -функционные пики в узлах обратной решетки, в то время как в системе со структурным беспорядком в общем

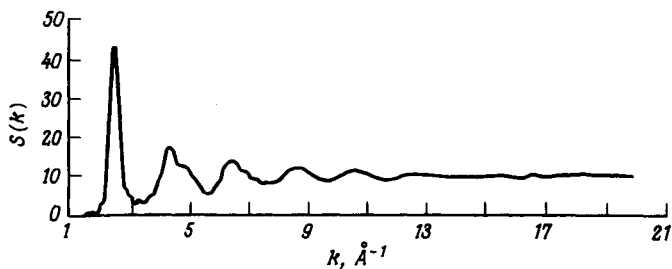


Рис. 3.7. Статический структурный фактор  $S(k)$  для модели из 800 атомов, описывающей двухкомпонентное металлическое стекло ( $Mg_{70}Zn_{30}$ ). (Согласно [176].)

случае есть только один сильный пик при  $k_0 = 2\pi/a$  ( $a$  — среднее расстояние между ближайшими соседями). Последний пик отражает существование ближнего порядка.

На рис. 3.7 представлен статический структурный фактор, рассчитанный для описывающей металлическое стекло ( $Mg_{70}Zn_{30}$ ) модельной структуры из 800 атомов. Атомы находятся в равновесных позициях (релаксационная модель), и на систему наложены периодические граничные условия. Затухающее на больших волновых векторах осциллирующее поведение  $S(k)$  отражает факт отсутствия дальнего порядка. Результаты численного расчета динамического структурного фактора для продольных возбуждений в этой модельной структуре приведены на рис. 3.8. Дисперсионное соотношение (зависимость  $\omega$  от  $k$ ), следующее из данного рисунка, обладает явно выраженным максимумом, однако минимум, следующий за этим максимумом, выражен весьма неопределенно из-за того, что спектр  $S(k, \omega)$  становится слишком широким. Дисперсионные соотношения для продольных и поперечных возбуждений изображены на рис. 3.9. Для возбуждений последнего типа явно выраженный максимум отсутствует<sup>1)</sup>.

На рис. 3.10 приведен динамический структурный фактор, рассчитанный для 500-атомной модели аморфного вещества с периодическими граничными условиями. С увеличением  $k$  частота проходит через минимум, соответствующий максимуму рассеяния; такое поведение является в некотором роде "ротонотоподобным".

<sup>1)</sup> Результаты, аналогичные описанным выше для металлического стекла  $Mg_{70}Zn_{30}$ , получили Ямамото и др. [425] для аморфного Fe в рамках хаотической релаксационной модели из 1450 атомов.



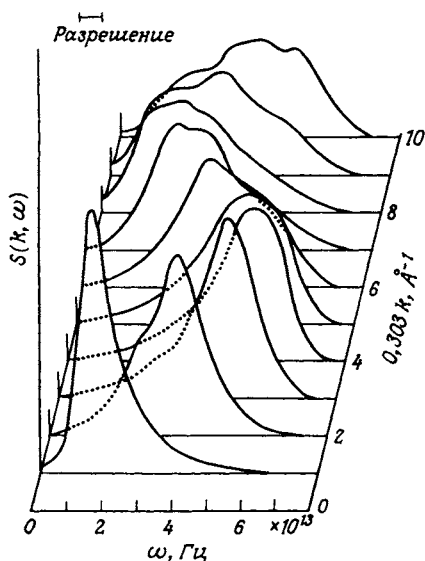


Рис. 3.8. Динамический структурный фактор продольных возбуждений для модели из 800 атомов, описывающей двухкомпонентное металлическое стекло ( $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ ). (Согласно [176].)

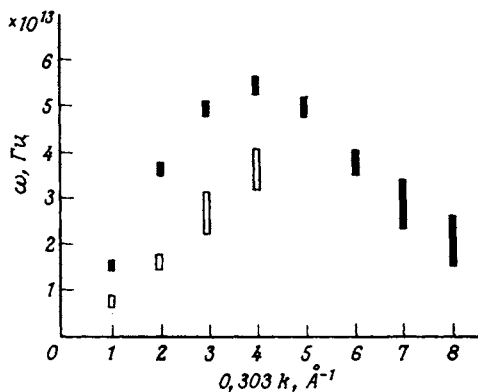


Рис. 3.9. Дисперсионные соотношения (черные полосы — для продольных возбуждений, светлые полосы — для поперечных возбуждений) для модели из 800 атомов, описывающей двухкомпонентное металлическое стекло ( $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ ) (Согласно [176].)

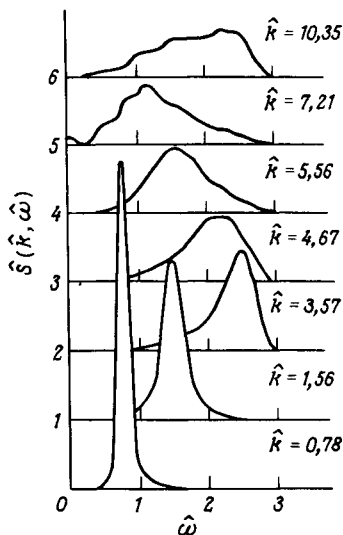


Рис. 3.10. Нормированный динамический структурный фактор  $S(k, \omega) = S(k, \omega) (M\omega^2/k^2) [n(\hbar\omega/kT) + 1]$  для аморфной модели из 500 атомов в зависимости от безразмерных переменных  $k = k\sigma$ ,  $\omega = \omega/(M\alpha)^{1/2}$  ( $M$  – атомная масса,  $\alpha$  – силовая постоянная,  $1,1\sigma$  – среднее расстояние между ближайшими соседями,  $n$  – число заполнения (1.4.50)). (Согласно [320].)

Оно характерно для сверхтекучего He (см. ниже). Отметим также, что для рассмотренной модели минимум выражен довольно слабо, поскольку за максимумом  $\omega(k)$  спектр  $S(k, \omega)$  становится очень широким (см. также работу [215]).

Ротоноподобное поведение в некристаллических материалах экспериментально до сих пор не обнаружено. Недавно коллективные поперечные моды исследовались с помощью рассеяния нейтронов в металлических стеклах  $Mg_{70}Zn_{30}$  [467] и  $Ca_{70}Mg_{30}$  [468]. На рис. 3.11 приведены экспериментальные данные, полученные методом рассеяния нейтронов в стеклообразном  $GeO_2$ . В области вблизи первого максимума статического структурного фактора обнаруживается существование продольной и поперечной ветвей фононного типа.

Обратимся теперь к рассмотрению коллективных движений в простых жидкостях. В соответствии с рассматриваемым масштабом длины и временным масштабом динамическое поведение простых жидкостей качественно можно поделить на три области. Для времен, малых по

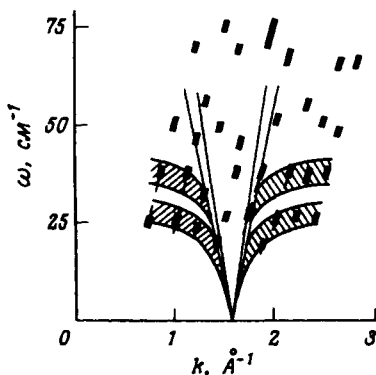


Рис. 3.11. Дисперсионные соотношения для стеклообразного  $\text{GeO}_2$ , полученные из экспериментальных данных по рассеянию нейтронов. Положения пиков  $S(k, \omega)$  отмечены прямоугольничками, полосы указывают границы пиков на половинной высоте. (Согласно [235].)

сравнению со временем столкновений, которое порядка  $10^{-11} - 10^{-12}$  с, и на расстояниях, малых по сравнению со средним межатомным, движение фактически свободное. В противоположном предельном случае медленных временных и пространственных изменений, т.е. в так называемом гидродинамическом режиме, движение коллективное. В плотных жидкостях переходные локальные структуры приводят к появлению промежуточной области, называемой нуль-звуковым режимом, где динамическое поведение можно приближенно описать в терминах высокочастотных фононоподобных коллективных мод. Характерные частоты этих мод порядка  $10^{13}$  с $^{-1}$ , и их можно исследовать с помощью рассеяния нейтронов.

Можно сказать, что в жидкостях в режиме нулевого звука атомы совершают почти гармонические колебания около узлов "замороженной" конфигурации жидкостного типа. Диффузионный распад равновесной конфигурации приводит к сильному затуханию коллективных мод. Этот же распад приводит к тому, что время жизни фононов в жидкостях оказывается много меньше соответствующей величины в некристаллических телах. По данным рассеяния нейтронов и численного моделирования, фононоподобные возбуждения существуют в жидкометаллических системах (например, в жидком Rb) вплоть до волновых векторов  $k - 0,6k_0$ , где  $k_0$  отвечает главному пику в зависимости  $S(k)$ . В жидких инертных газах возбуждения такого типа существуют лишь при гораздо меньших волновых векторах  $k$ . Это обстоятельство обычно связывается с тем, что короткодей-

ствующая часть парного потенциала взаимодействия в случае жидкого металла "мягче", чем в случае жидких инертных газов. "Жесткое" короткодействующее взаимодействие ведет к эффективному рассеянию атомов на большие углы, что, видимо, нарушает необходимую для коллективных атомных колебаний когерентность (за деталями результатов исследований коллективных движений в простых жидкостях мы отсылаем читателя к обзору Копли и Лавси [98]).

В сверхтекучем гелии в противоположность классическим простым жидкостям при низких температурах в  $S(\mathbf{k}, \omega)$  наблюдаются резкие пики и, таким образом, понятие фононоподобных возбуждений вполне хорошо определено. Дисперсионная кривая сверхтекучего гелия приведена на рис. 3.12. Начальный линейный участок с наклоном, соответствующим скорости звука, сменяется максимумом и минимумом — так называемым ротонным минимумом. Наличие такого минимума является необходимым

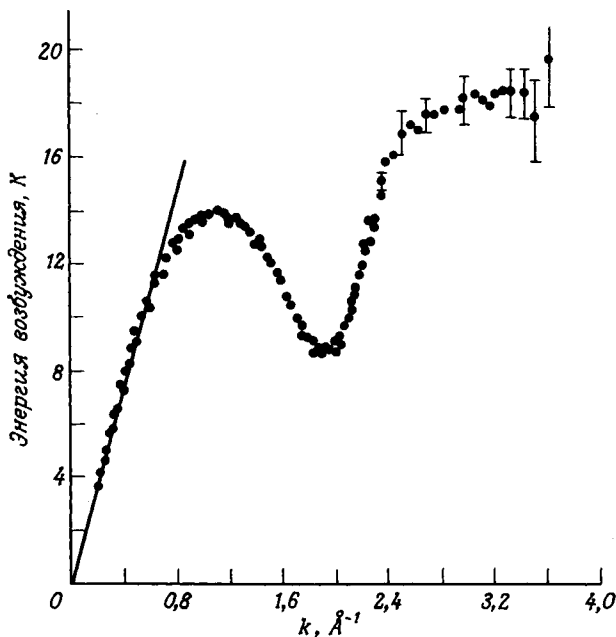


Рис. 3.12. Дисперсионная кривая элементарных возбуждений в He II при температуре  $T = 1,1$  К. (Согласно [105].)

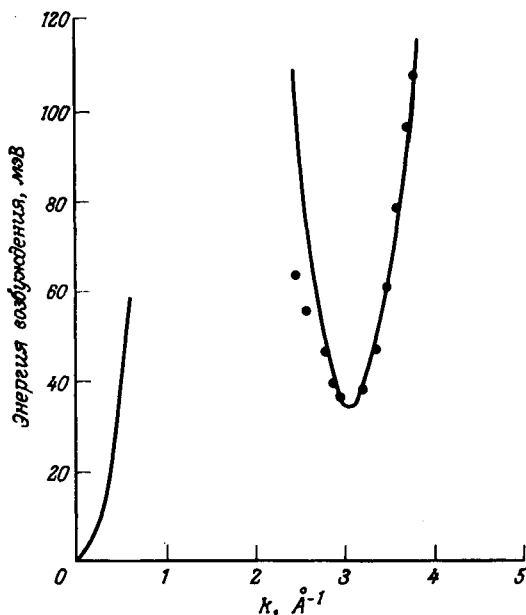


Рис. 3.13. Закон дисперсии спиновых волн в аморфном ферромагнетике  $\text{Co}_4\text{P}$ . (Согласно [269].)

условием сверхтекучести<sup>1)</sup> (более подробно о возбуждениях в жидком гелии см. обзор Вудса и Каули [422]).

Задача о спиновых волнах в структурно неупорядоченных ферромагнитных материалах математически вполне аналогична соответствующей задаче о фононах в некристаллических материалах. В этой связи представляет большой интерес ротоноподобное поведение спиновых волн (рис. 3.13), наблюдавшееся в аморфных ферромагнетиках с помощью рассеяния нейтронов.

В заключение этого раздела отметим, что в противоположность простым (классическим) жидкостям коллективные движения в гармонических телах с произвольным беспорядком являются по определению долгоживущими. Однако к настоящему времени об этих истинных собственных модах известно немного. Таким образом, оказывается разумным исполь-

<sup>1)</sup> Вообще говоря, наличие ротоноподобного минимума непосредственно с условием сверхтекучести не связано. — Прим. перев.

зовать представление о возбуждениях типа плоских волн также и в случае неупорядоченных тел, поскольку такие возбуждения можно изучать с помощью рассеяния нейтронов. Найденные экспериментально дисперсия и затухание данных возбуждений могут использоваться для расчета интересующих величин, таких, как, например, термодинамические величины.

### 3.2.2. Изучение дисперсии и затухания аналитическими методами

Цель настоящего раздела — исследование фононоподобных возбуждений в одноатомном структурно неупорядоченном материале. В предположении о гармоническом характере колебаний, динамический структурный фактор  $S(\mathbf{k}, \omega)$  дается выражением (3.2.2). С помощью (2.1.14) и (2.1.22) это выражение перепишем в виде

$$S(\mathbf{k}, \omega) = -e^{-2W} \frac{\hbar}{\pi N} (1 - e^{-\hbar\omega\beta})^{-1} \times \\ \times \sum_{\alpha\alpha'l'} k_\alpha k_{\alpha'} \langle e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))} \text{Im } G_{\alpha\alpha'}(U', \omega + i\varepsilon) \rangle, \quad \varepsilon \rightarrow +0, \quad (3.2.7)$$

где  $\langle \dots \rangle$  означает конфигурационное усреднение. Используя (2.1.38), мы видим, что

$$S(\mathbf{k}, \omega) \propto \text{Im} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{l'l'} \langle e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))} G(U', \omega + i\varepsilon) \rangle \right\}, \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (3.2.8)$$

Таким образом, исследование фононоподобных возбуждений сводится к изучению конфигурационно усредненной функции Грина смещений в  $\mathbf{k}$ -представлении. Перед тем как перейти к изучению этой величины, определим некоторые функции, характеризующие структуру рассматриваемой неупорядоченной системы.

Для вычисления конфигурационных средних мы введем  $N$ -частичную плотность вероятности  $P(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N)$ , обладающую тем свойством, что

$$\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N P(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) = 1 \quad (3.2.9)$$

( $N$  — число атомов в системе,  $\mathbf{x}_l \equiv \mathbf{x}(l)$ ).  $P(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$  равно вероятности найти первый атом системы в элементарном объеме  $d\mathbf{x}_1$ , расположенном в  $\mathbf{x}_1$ , второй атом в  $d\mathbf{x}_2$  в  $\mathbf{x}_2$  и т. д. Если мы интересуемся лишь атомами  $1, 2, \dots, n$  ( $n < N$ ), то соответствующая плотность вероятности дается выражением

$$P(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_n) = \int d\mathbf{x}_{n+1} \dots d\mathbf{x}_N P(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N). \quad (3.2.10)$$

Эта функция также нормирована на единицу.

Введем условные плотности вероятности с помощью соотношения

$$P(x_1 \dots x_n | x_{n+1} \dots x_N) = P(x_1 \dots x_N) / P(x_1 \dots x_n) \quad (n < N). \quad (3.2.11)$$

$P(x_1 \dots x_n | x_{n+1} \dots x_N) dx_{n+1} \dots dx_N$  — вероятность найти  $(n + i)$ -й атом в интервале  $dx_{n+i}$  вблизи  $x_{n+i}$  ( $i = 1, 2, \dots, (N - n)$ ) при условии, что атом  $k$  находится в интервале  $dx_k$  вблизи  $x_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ). В частности, имеем

$$\begin{aligned} P(x_1 \dots x_N) &= P(x_1) P(x_1 | x_2 \dots x_N) = \\ &= P(x_1) P(x_1 | x_2) P(x_1 x_2 | x_3 \dots x_N). \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

Используя (3.2.10), мы видим, что условная вероятность нормирована следующим образом:

$$\int dx_{n+1} \dots dx_N P(x_1 \dots x_n | x_{n+1} \dots x_N) = 1. \quad (3.2.13)$$

Конфигурационное усреднение величины  $A(x_1 \dots x_N)$  определяется следующим образом:

$$\langle A \rangle = \int dx_1 \dots dx_N A(x_1 \dots x_N) P(x_1 \dots x_N). \quad (3.2.14)$$

Аналогично условное усреднение  $\langle A \rangle_{x_1 \dots x_n}$  величины  $A$  при фиксированных атомах  $x_1 \dots x_n$  определяется как

$$\langle A \rangle_{x_1 \dots x_n} = \int dx_{n+1} \dots dx_N A(x_1 \dots x_N) P(x_1 \dots x_n | x_{n+1} \dots x_N). \quad (3.2.15)$$

Введем теперь парные, тройные и т. д. корреляционные функции с помощью соотношений

$$g_2(x x') = \frac{1}{\rho^2} [\langle n(x) \{n(x') - \delta(x - x')\} \rangle], \quad (3.2.16)$$

$$\begin{aligned} g_3(x x' x'') &= \frac{1}{\rho^3} [\langle n(x) \{n(x') - \delta(x - x')\} \times \\ &\times \{n(x'') - \delta(x - x'') - \delta(x' - x'')\} \rangle], \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

где

$$n(x) = \sum_l \delta(x - x(l)) \quad (3.2.18)$$

есть плотность числа частиц (ср. (ПЗ.76)) и  $\rho = N/V$  ( $V$  — объем системы). Функции (3.2.16), (3.2.17), ... по крайней мере в принципе можно определить экспериментально. На практике, однако, из экспериментов по рассеянию можно найти лишь функцию  $g_2$ , а корреляционные функции

высших порядков должны аппроксимироваться различными произведениями функций  $g_2$ . Легко показать, что

$$g_2(\mathbf{x}\mathbf{x}') = \frac{N(N-1)}{\varrho^2} P(\mathbf{x}\mathbf{x}'), \quad (3.2.19)$$

$$g_3(\mathbf{x}\mathbf{x}'\mathbf{x}'') = \frac{N(N-1)(N-2)}{\varrho^3} P(\mathbf{x}\mathbf{x}'\mathbf{x}''). \quad (3.2.20)$$

Эти соотношения можно использовать при вычислении конфигурационных средних с помощью "экспериментальных" корреляционных функций, а не плотностей вероятности  $P$ .

Для однородной и изотропной системы  $P(\mathbf{x}) = 1/V$  и  $P(\mathbf{x}|\mathbf{x}')$ , а также  $g_2(\mathbf{x}\mathbf{x}')$  зависят лишь от  $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ . Из (3.2.16) находим, что  $g_2(|\mathbf{x}|) \rightarrow 1$  при  $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$  и  $g_2(|\mathbf{x}|) \rightarrow 0$  при  $|\mathbf{x}| > 0$ . Для такой системы выполняется соотношение

$$\varrho g_2(\mathbf{k}) = S_0(\mathbf{k}) - 1, \quad (3.2.21)$$

где  $S_0(\mathbf{k})$  есть фурье-образ (см. (П2.10)) от  $\langle n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}') \rangle / \varrho$ .  $S_0(\mathbf{k})$  и есть так называемый структурный фактор упругого рассеяния. Он записывается в виде (ср. (3.2.6))

$$S_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{l'l''} \langle e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l''))} \rangle. \quad (3.2.22)$$

Для описания фононоподобных возбуждений в структурно неупорядоченных системах был предложен целый ряд приближенных методов. В настоящее время, однако, полная теория таких возбуждений еще далека от своего завершения. Ниже мы кратко изложим подход, предложенный Бётгером [58]. Этот подход позволяет получить несамосогласованные выражения для дисперсии и затухания в явном виде.

Исходным пунктом является уравнение (2.1.27) для гриновской функции

$$\Omega^2 G(l'l'') = \delta_{ll''} + \sum_{l'''} \Phi(l'l''') G(l''l'''), \quad (3.2.23)$$

где использованы следующие сокращенные обозначения:

$$G(l'l'') = (G_{\alpha\alpha'}(l'l''), \omega), \quad \Phi(l'l''') = (\Phi_{\alpha\alpha'}(l'l''')), \quad \delta_{ll''} = (\delta_{ll''} \delta_{\alpha\alpha'}) \text{ and } \Omega^2 = M\omega^2.$$

Для простоты предполагается, что потенциал взаимодействия между атомами может быть записан в виде суммы парных потенциалов (см. (1.4.45))

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{l \neq l''} \varphi(|\mathbf{R}(l) - \mathbf{R}(l'')|). \quad (3.2.24)$$



В случае  $l \neq l'$  силовая постоянная  $\Phi_{\alpha\alpha'}(ll')$  зависит только от разности  $(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))$  и ее можно разложить в ряд Фурье

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(ll') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))}, \quad (3.2.25)$$

где в предположении периодических граничных условий плотность разрешенных значений волнового вектора в  $\mathbf{k}$ -пространстве постоянна и равна  $V(2\pi)^{-3}$ . Функция  $\Phi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k})$  связана с  $\varphi(\mathbf{k})$ ,  $\mathbf{k}$ -й фурье-компонентой функции  $\varphi(|\mathbf{R}|)$ , соотношением

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) = k_{\alpha} k_{\alpha'} \varphi(\mathbf{k}). \quad (3.2.26)$$

Вводя гриновскую функцию  $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  посредством умножения  $G(ll')$  на  $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}(l))\delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}(l'))$  и суммируя затем по  $l$  и  $l'$ , получим для ее фурье-образа выражение

$$G(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \frac{1}{N} \sum_{ll'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}(l)} G(ll') e^{i\mathbf{k}'\mathbf{x}(l')}. \quad (3.2.27)$$

Используя соотношения (3.2.23), (1.3.52) и (3.2.25), имеем

$$\Omega^2 G(\mathbf{k}\mathbf{k}') = A(\mathbf{k}\mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}_1} \varphi(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) G(\mathbf{k}_1\mathbf{k}'), \quad (3.2.28)$$

где

$$A(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \frac{1}{N} \sum_l e^{i\mathbf{x}(l)(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \quad (3.2.29)$$

есть случайная функция, зависящая от положения атомов, и величина  $\psi(\mathbf{k}\mathbf{k}_1)$  представляет собой сокращенное обозначение  $\psi_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k}\mathbf{k}_1)$ , которая определяется выражением

$$\psi_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) = \rho(\Phi_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k}_1) - \Phi_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1)) A(\mathbf{k}\mathbf{k}_1). \quad (3.2.30)$$

Для вычисления конфигурационно усредненной гриновской функции мы вводим следующую вспомогательную величину:

$$A = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \lambda(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \varphi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2), \quad (3.2.31)$$

где предполагается, что  $\lambda$  не зависит от конкретной конфигурации атомов. В соответствии с введенными выше сокращениями суммирование по  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  в (3.2.31) подразумевает также суммирование по  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . С помощью (3.2.31) мы определяем гриновскую функцию как

$$\mathcal{G}_{\lambda}(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \langle G(\mathbf{k}\mathbf{k}') \rangle_{\lambda}, \quad (3.2.32)$$

где

$$\langle \dots \rangle_{\lambda} = \left\langle \dots \frac{e^A}{\langle e^A \rangle} \right\rangle. \quad (3.2.33)$$

Здесь  $\langle \dots \rangle$  – уже знакомый знак усреднения. В пределе  $\lambda \rightarrow 0$  гриновская функция (3.2.32) сводится к конфигурационно усредненной гриновской функции

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \langle G(\mathbf{k}\mathbf{k}') \rangle, \quad (3.2.34)$$

диагональные элементы которой и определяют фононоподобные возбуждения (см. (3.2.8)).

Усредняя уравнение (3.2.28) с помощью (3.2.33), получаем

$$\Omega^2 \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \mathcal{A}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}_1} \Sigma_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}'), \quad (3.2.35)$$

где

$$\mathcal{A}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \langle A(\mathbf{k}\mathbf{k}') \rangle_\lambda. \quad (3.2.36)$$

Определяя собственную энергию  $\Sigma_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}')$  соотношением

$$\sum_{\mathbf{k}_1} \Sigma_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{k}_1} \langle \psi(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) G(\mathbf{k}_1\mathbf{k}') \rangle_\lambda, \quad (3.2.37)$$

мы можем записать уравнение Дайсона для гриновской функции  $\mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}')$  в следующем виде:

$$\Omega^2 \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}') = \mathcal{A}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}_1} \Sigma_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}'). \quad (3.2.38)$$

Для определения собственной энергии  $\Sigma_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial}{\partial \lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}_1)} \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}') = \langle \psi(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) G(\mathbf{k}_1\mathbf{k}') \rangle_\lambda - \langle \psi(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) \rangle_\lambda \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}') \quad (3.2.39)$$

и уравнениями

$$\sum_{\mathbf{k}_1} \mathcal{G}_\lambda^{-1}(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (3.2.40)$$

$$\sum_{\mathbf{k}_1} \mathcal{A}_\lambda^{-1}(\mathbf{k}\mathbf{k}_1) \mathcal{A}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (3.2.41)$$

которые определяют функции, обратные к  $\mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}')$  и  $\mathcal{A}_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}')$  соответственно. С помощью этих уравнений и (3.2.38) получаем уравнение в частных производных

$$\begin{aligned} \Sigma_\lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}') &= \langle \psi(\mathbf{k}\mathbf{k}') \rangle_\lambda + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2) \mathcal{A}_\lambda^{-1}(\mathbf{k}_2\mathbf{k}_3) \times \\ &\times \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}_1)} \mathcal{A}_\lambda(\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4) \right] \mathcal{G}_\lambda^{-1}(\mathbf{k}_4\mathbf{k}') + \delta_{\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4} \frac{\partial}{\partial \lambda(\mathbf{k}\mathbf{k}_1)} \Sigma_\lambda(\mathbf{k}_4\mathbf{k}') \right\}, \end{aligned} \quad (3.2.42)$$

из которого, по крайней мере в принципе, можно итерационным методом найти собственную энергию  $\Sigma_\lambda$ . В пределе  $\lambda \rightarrow 0$  собственная энергия  $\Sigma_\lambda$  сводится к  $\Sigma$ , собственной энергии в уравнении Дайсона для усред-

ненной гриновской функции  $\mathcal{G}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ :

$$\Omega^2 \mathcal{G}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \mathcal{A}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}_1} \Sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) \mathcal{G}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'). \quad (3.2.43)$$

В случае однородной системы, используя (3.2.14), (3.2.12) и (3.2.13), можем записать

$$\mathcal{A}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad (3.2.44)$$

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathcal{G}(\mathbf{k}), \quad (3.2.45)$$

$$\Sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \Sigma(\mathbf{k}). \quad (3.2.46)$$

Следовательно, (3.2.43) для такой системы принимает вид

$$\Omega^2 \mathcal{G}(\mathbf{k}) = 1 + \Sigma(\mathbf{k}) \mathcal{G}(\mathbf{k}). \quad (3.2.47)$$

В первом порядке выражение для  $\Sigma_\lambda$  можно получить из (3.2.42), опуская в правой части член, содержащий частную производную  $\Sigma_\lambda$  по  $\lambda$ . В результате получаем

$$\Sigma_\lambda^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \mathcal{A}_\lambda^{-1}(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) \langle \mathcal{A}_\lambda(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) \rangle_\lambda \mathcal{G}_\lambda^{-1}(\mathbf{k}_4, \mathbf{k}'). \quad (3.2.48)$$

Переходя в (3.2.48) к пределу  $\lambda \rightarrow 0$ , находим в первом порядке выражение для собственной энергии  $\Sigma$ :

$$\Sigma^{(1)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}_1} \mathcal{G}(\mathbf{k}_1) \langle A(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) \rangle \mathcal{G}^{-1}(\mathbf{k}). \quad (3.2.49)$$

В приближении

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}) \simeq 1/\Omega^2 \quad (3.2.50)$$

выражение (3.2.49) сводится к

$$\Sigma^{(1)}(\mathbf{k}) \approx \sum_{\mathbf{k}_1} \langle A(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) \rangle. \quad (3.2.51)$$

Принимая во внимание соотношение

$$\langle A(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) A(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) \rangle = \frac{1}{N} S_0(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}), \quad (3.2.52)$$

которое следует из (3.2.29), (3.2.22) и (3.2.21), мы видим, что выражение (3.2.51) может быть записано в виде

$$\Sigma_\lambda^{(1)}(\mathbf{k}) = \varrho \int d\mathbf{x} g_2(\mathbf{x}) [\nabla_\alpha \nabla_\alpha \varphi(\mathbf{x})] [1 - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}]. \quad (3.2.53)$$

Для получения выражения для  $\Sigma_\lambda$  во втором порядке мы используем в (3.2.48) приближение  $\mathcal{G}_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \approx \mathcal{A}_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{k}')/\Omega^2$  и подставляем по-

лученное выражение в правую часть уравнения (3.2.42). Переходя к пределу  $\lambda \rightarrow 0$  и учитывая соотношение (3.2.52), находим (см. [58])

$$\begin{aligned} \Sigma_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\mathbf{k}) = & \Sigma_{\alpha\alpha'}^{(1)}(\mathbf{k}) + \varrho^2 \sum_{\alpha_1\alpha_2\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} [\Phi_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k}_1) - \Phi_{\alpha\alpha_1}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1)] \mathcal{G}_{\alpha_1\alpha_2}(\mathbf{k}_1) \times \\ & \times [\Phi_{\alpha_2\alpha'}(\mathbf{k}_2) - \Phi_{\alpha_2\alpha'}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)] \frac{1}{N^3} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' d\mathbf{x}'' e^{-i[(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k})\mathbf{x} + (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{x}' + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_1)\mathbf{x}'']} \times \\ & \times (\varrho^3 g_3(\mathbf{x}\mathbf{x}'\mathbf{x}'') - \varrho^3 g_2(\mathbf{x}\mathbf{x}') g_2(\mathbf{x}\mathbf{x}'') + \varrho^3 g_2(\mathbf{x}\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}')). \end{aligned} \quad (3.2.54)$$

Дисперсия и затухание фононоподобных возбуждений могут быть определены либо из зависимости от  $\mathbf{k}$  максимальной частоты и полуширины  $-\text{Im } \mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega + i\varepsilon)$  (т. е.  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , см. разд. 3.2.1), либо из положения полюсов функции  $\mathcal{G}(\mathbf{k}, \omega + i\varepsilon)$ , рассматриваемой в качестве функции комплексной частоты, в нижней части комплексной полуплоскости (см. разд. 2.1). Первое определение имеет в виду рассеяние нейтронов, а второе является обычным определением элементарных возбуждений. Ясно, что затухание фононов появляется, лишь если собственная энергия  $\Sigma$  имеет конечную мнимую часть.  $\Sigma^{(1)}(\mathbf{k})$  из (3.2.53) является действительной величиной, т. е. описывает незатухающие фононы. Это выражение в литературе было получено с помощью различных методов (см. например, работу [60] и цитированную там литературу). Данное приближение для собственной энергии носит название квазикристаллического приближения (ККП). ККП аналогично приближению виртуального кристалла для систем с беспорядком замещения. Выражение (3.2.54) для собственной энергии  $\Sigma^{(2)}$  во втором порядке является комплексной величиной. Следовательно, оно учитывает затухание фононных возбуждений. Мы видим, что в этом приближении затухание определяется двух- и трехчастичными корреляциями.

На рис. 3.14 представлена дисперсионная кривая фононов в жидком аргоне, рассчитанная в ККП с использованием потенциала Леннард-Джонса. Мы видим, что продольная мода в отличие от поперечной обнаруживает в зависимости  $\omega(\mathbf{k})$  хорошо определенный минимум, расположенный вблизи первого максимума структурного фактора упругого рассеяния. ККП приводит, таким образом, к ротонному минимуму в законе дисперсии продольных мод (ср. разд. 3.2.1). Можно полагать, что данное поведение обусловлено локальным беспорядком, свойственным пространственно неупорядоченным системам. Следовательно, оно должно проявляться с некоторыми ограничениями почти во всех некристаллических телах и простых жидкостях, включая жидкий гелий. Это утверждение,

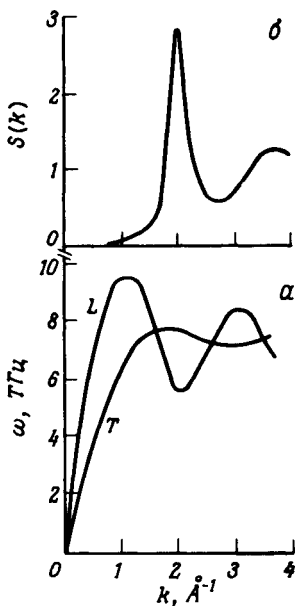


Рис. 3.14. а — расчетные кривые дисперсии для продольных (L) и поперечных (T) фононов в жидком аргоне; б — структурный фактор жидкого аргона. (Согласно [376] .)

однако, можно доказать, лишь выйдя за рамки ККП, т. е. рассчитав затухание и изменение закона дисперсии, обусловленные членами высших порядков. Отметим, что выход за рамки ККП оказывается существенно более сложной задачей, чем выход за рамки виртуального кристаллического приближения. Это связано с отсутствием исходной периодической решетки для структурно неупорядоченной системы. В последние годы были предприняты многообещающие попытки выйти за рамки ККП, а именно построить самосогласованную теорию возбуждений в структурно неупорядоченных системах (см. 10, 119, 189, 325). Несмотря на это, относительно пределов применимости ККП известно очень мало.

Чтобы исследовать в ККП влияние локального беспорядка на дисперсионную кривую фононов, рассмотрим одноатомную одномерную систему, описываемую корреляционной функцией

$$\langle g_2(x) \rangle = \sum_{l(+0)} \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 a |x(l)|}} e^{-(x-x(l))^2 / \alpha^2 a |x(l)|}. \quad (3.2.55)$$

Здесь  $x(l) = la$ ,  $a$  — среднее расстояние между ближайшими соседями, и  $\sqrt{\alpha^2 a}$  описывает флуктуации рассеяния между ближайшими соседями относительно его средней величины. Уравнение (3.2.55) описывает тип дефектного кристалла без дальнего порядка, но с более или менее ярко выраженным ближним порядком. На рис. 3.15 представлена дисперсионная кривая, рассчитанная в ККП для корреляционной функ-

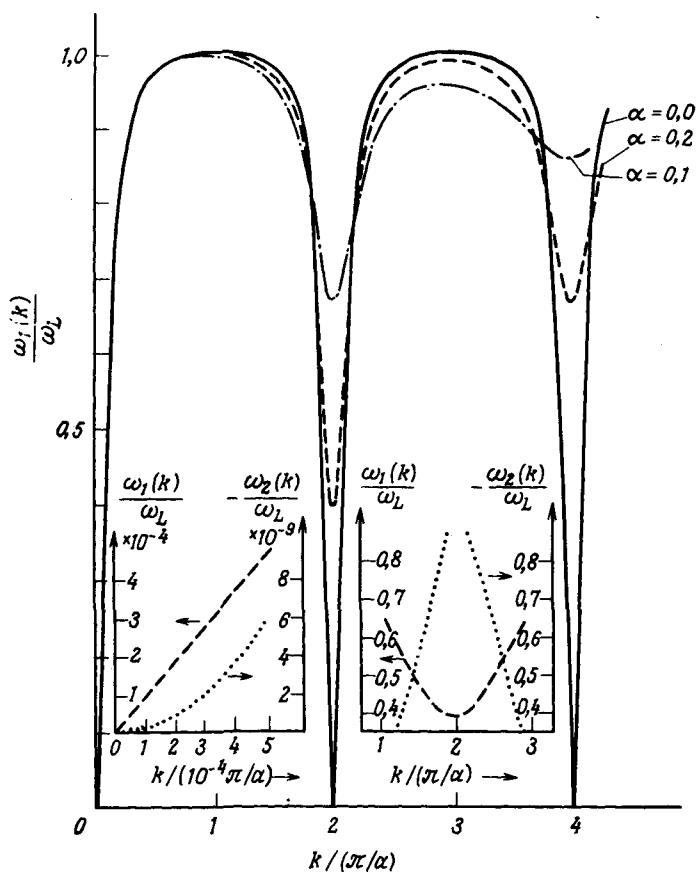


Рис. 3.15. Дисперсия  $\omega(k)$  и затухание  $\omega_2(k)$  фононоподобных возбуждений в одномерной решетке с беспорядком типа стекла (см. текст). Левая вставка ( $\alpha = 0,1$ ) показывает поведение при малых волновых векторах  $k$ , правая вставка показывает поведение вблизи ротонного минимума.  $\alpha$  — параметр беспорядка,  $\omega_L$  — максимальная частота решетки и  $a$  — среднее расстояние между ближайшими соседями. (Согласно *Leihkauf, Böttger*, в печати.)

ции (3.2.55) и потенциала Морса

$$\varphi(x) = D\{e^{-2\gamma(x-x_0)} - 2e^{-\gamma(x-x_0)}\}, \quad (3.2.56)$$

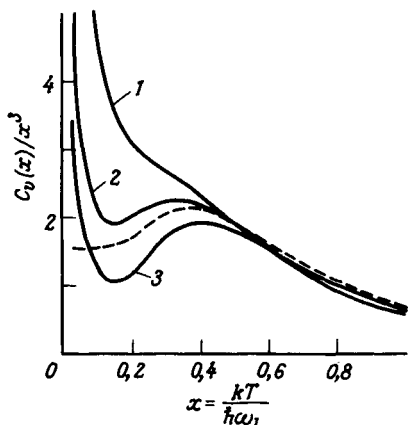
где  $D$ ,  $\gamma$  и  $x_0$  — параметры, характеризующие потенциал. Как видно из рисунка, уменьшение  $\alpha$  (т. е. уменьшение беспорядка) приводит к уменьшению щели в спектре, связанной с ротонным минимумом. При  $\alpha = 0$  (в отсутствие беспорядка) щель исчезает. Расчет затухания с помощью выражения (3.2.54) требует знания трехчастичной корреляционной функции. Используя приближение

$$\left. \begin{aligned} \langle n(x) n(x') n(x'') \rangle &\simeq \frac{1}{\rho} \langle n(x) n(x') \rangle \langle n(x') n(x'') \rangle, \\ \text{или, что эквивалентно,} \\ \rho^3 g_3(x x' x'') &\simeq \rho^2 g_2(x x') \{ \rho g_2(x' x'') - \delta(x'' - x) \} \end{aligned} \right\} \quad (3.2.57)$$

находим затухание — результаты представлены на рис. 3.15. Для малых волновых векторов  $k$  (где  $\omega = ck$ , а  $c$  — скорость звука) затухание пропорционально  $k^2$ , т. е. длинноволновые моды являются слабозатухающими (см. разд. 3.1.1). Этот режим называется рэлеевским [70] или гидродинамическим [206]. Для соответствующей трехмерной системы затухание длинноволновых фононов пропорционально  $k^4$  (т. е.  $\omega^{-4}$ ). В этой связи необходимо отметить, что теплопроводность почти всех стеклообразных материалов свидетельствует о зависимости вида  $\omega^{-4}$  длины свободного пробега фононов при температурах выше 1 К. Однако интерпретация данного результата пока что является спорной (см., например, работу [118]).

Ротонные состояния, если они не являются слишком сильно затухающими, должны приводить к возникновению добавочного низкочастотного пика в плотности колебательных состояний. Можно ожидать, что наличие этого пика окажет существенное влияние на поведение теплоемкости при низких температурах (см. (1.4.9)). Кроме того, резонансное рассеяние дебаевских фононов на ротонных состояниях может привести к аномальной температурной зависимости теплопроводности. Таким образом, изучение дисперсии и затухания фононоподобных возбуждений в структурно неупорядоченных системах является весьма важной задачей.

На рис. 3.16 приведена температурная зависимость теплоемкости, рассчитанная для модели структурно неупорядоченной системы в предположении, что структурный беспорядок (беспорядок в положении атомов) и динамический беспорядок (беспорядок в силовых постоянных) являются некоррелированными. Данная модель предсказывает возможность силь-



**Рис. 3.16.** Низкотемпературная теплоемкость, рассчитанная для трехмерной модели со структурным и динамическим беспорядком в предположении закона дисперсии  $\omega^2(k) = 2(\gamma - i\lambda)/M^{-1}(3 - \sum_{\alpha=1}^3 f(k_{\alpha}) \cos k_{\alpha} a)$ , где  $f(k_{\alpha}) = \exp(-\sigma k_{\alpha}^2/2)$ ,  $a$  — постоянная решетки исходного кристалла,  $\gamma$  — силовая постоянная для ближайших соседей в исходном кристалле,  $M$  — атомная масса.  $\lambda$  учитывает затухание фононов из-за беспорядка в силовой постоянной,  $f(k_{\alpha})$  учитывает беспорядок в положении атомов. Аппроксимируя поведение  $C_v$  при  $T \rightarrow 0$  законом  $C_v \sim (kT/\hbar \omega_L)^b$  ( $\omega_L$  — максимальная частота решетки), имеем для значений параметров: кривая 1)  $\sigma = 0,02$ ,  $\lambda = 0,2$ ;  $b = 2,23$ ; кривая 2)  $\sigma = 0,1$ ,  $\lambda = 0,1$ ;  $b = 2,27$ ; кривая 3)  $\sigma = 0,2$ ,  $\lambda = 0,05$ ;  $b = 2,33$ ; пунктирная кривая  $\sigma = \lambda = 0$ ;  $b = 3,0$  (дебаевское поведение) (Kleinert, не опубликовано; ср. [212, 213]).

ного отклонения при низких температурах поведения теплоемкости от обычно дебаевской зависимости  $\sim T^3$  (см. (1.4.35)). Это, по крайней мере в некоторой степени, вызвано использованием лоренцевской функции распределения силовых постоянных. Монтгомери [268], применив для рассмотрения плотности колебательных состояний в структурно неупорядоченных телах простой аналитический подход, нашел увеличение вкладов  $\sim T^3$  и  $\sim T^5$  в теплоемкость при низких температурах, вызванное беспорядком силовых постоянных.

Первыми низкотемпературные аномалии термических свойств аморфных тел обнаружили Зеллер и Пол [435]; с тех пор эта область стала предметом интенсивных исследований (см., например, в качестве обзоров [42, 60, 159, 296]). Теплоемкость  $C_v$  различных аморфных материалов при температурах  $T \ll 1$  К примерно пропорциональна тем-



пературе  $T$ , тогда как для кристаллов она подчиняется дебаевскому закону ( $C_v \sim T^3$ ). Кроме того, при температуре около 10 К отношение  $C_v/T^3$  обнаруживает широкий "дополнительный" максимум, который может быть обусловлен как разностью объемов между кристаллической и стеклообразной модификациями, так и влиянием беспорядка на плотность колебательных состояний [158]. Ротонные состояния влияют на термические свойства, по-видимому, при температурах несколько выше 1 К [213].

Возбуждения, приводящие к зависимости  $C_v \sim T$  (наблюдаемой в аморфных диэлектриках и металлах, а также в некоторых суперионных материалах), обычно интерпретируются [14, 295] как туннелирование атомов или групп атомов между двумя (или более) возможными положениями равновесия (рис. 3.17). Как правило, изменение локального атомного порядка описывают с помощью потенциала в виде двух несимметричных потенциальных ям, разделенных барьером [156] (рис. 3.18). Движение атома в таком потенциале приближенно можно представить как колебания около одного из двух потенциальных минимумов. Если потенциальный барьер между двумя минимумами достаточно низкий, происходят туннельные переходы между двумя состояниями — в результате поглощаются или испускаются резонансные фононы. Туннельная модель не только объясняет описанные выше термические аномалии, но также и целый ряд других эффектов. Это — аномальное затухание ультразвука из-за резонансного поглощения, наблюдаемое в стеклах при низкой температуре (см. статью Антони и Андерсона [17] и цитированные там работы), и "избыточное" рассея-

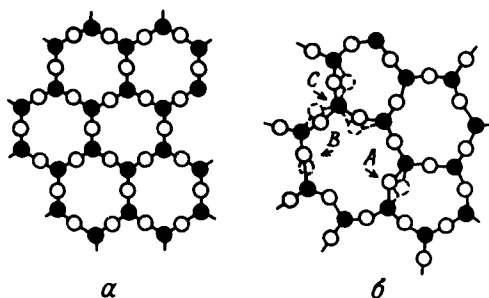


Рис. 3.17. Схематическое представление структуры кварца: кристаллической (а) и типа стекла (б) с тремя возможными двухуровневыми дефектами (обозначенными буквами А, В и С). (Согласно [185].)

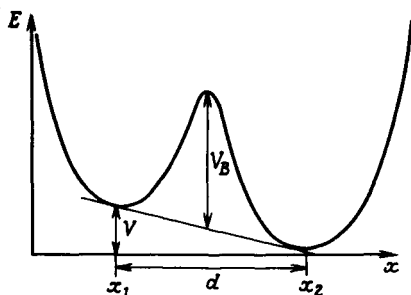


Рис. 3.18. Потенциал из двух несимметричных потенциальных ям (с высотой барьера  $V_B$ , асимметрией  $V$  и расстоянием между ямами  $d$ ), используемый для описания двухуровневого дефекта в стеклообразных материалах.

ние света в стеклах в низкочастотном диапазоне ([ 281] и цитированные там работы). Измерения теплоемкости [ 198, 245, 255] свидетельствуют в пользу предположения о том, что "замкнутые" структуры ( $\alpha$ -As,  $\alpha$ -Ge) могут препятствовать изменению локального атомного порядка. Отметим, что теоретическое рассмотрение туннельной модели в основном ограничивалось лишь феноменологическим подходом. Микроскопическое описание должно установить связь между структурой и низкочастотными возбуждениями (см. работы [ 67, 301, 348]).

Отметим, что задача о возбуждениях магнотонного типа в аморфных ферромагнетиках может быть поставлена вполне аналогично рассмотренной выше задаче о фононах (см. [ 166], гл. 6; [ 202]). С математической точки зрения задача о прыжковой проводимости также связана с рассмотренными вопросами (см. [ 65]).

### 3.3. Колебательные спектры некристаллических твердых тел

#### 3.3.1. Результаты численных расчетов

В настоящее время существуют два наиболее эффективных теоретических подхода к проблеме колебательных мод некристаллических твердых тел: 1) исследование больших групп атомов (кластеров) с помощью численных расчетов, 2) использование аналитических методов для изучения кластеров, помещенных в эффективную среду. Здесь мы остановимся на первом подходе. Второй будет рассмотрен в следующем разделе.

При первом подходе требуется сформулировать некоторую модель структуры исследуемого материала. Для некристаллических материалов были предложены два типа континуальных моделей беспорядка. Первый тип основан на плотной упаковке твердых сфер. Он использовался для описания простых одноатомных жидкостей и плотно упакованных аморфных твердых тел, например аморфных металлов. Второй тип включает хаотические сетки, подходящие для описания материалов со слабо коррелированными ковалентными связями, таких, как многослойные стекла ( $\text{SiO}_2$ ) и простые аморфные полупроводники ( $\text{Ge}$ ). Рассмотренные к настоящему времени модели содержат в основном несколько сотен атомов. Эти модели либо строятся вручную, либо выдаются компьютером. Положения атомов выбраны таким образом, что модель хорошо описывает радиальную функцию распределения (парную корреляционную функцию), наблюдаемую на эксперименте и плотность материала. В лучших на сегодняшний день моделях положения атомов рассчитываются путем использования соответствующего межатомного потенциала и минимизации упругой энергии. Процедура расчета приводит к равновесным положениям атомов с учетом топологических ограничений структуры [408] (в качестве обзора по структуре некристаллических веществ см [150]).

Сначала рассмотрим результаты, полученные для моделей  $\text{SiO}_2$ -стекла, предложенных Беллом и Дином (см. обзоры [37, 38]). Эти модели основаны на представлении о тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ , в которых атомы соединены таким образом, что атомы Si имеют 4 связи, а атомы O — 2 связи. Каждая из моделей содержит до 600 атомов. Динамические матрицы определяются координатами атомов и выбором подходящих межатомных силовых постоянных. Плотность колебательных состояний (рис. 3.19, а) была вычислена с использованием теоремы об отрицательном собственном значении, а группы собственных состояний — методом обратных итераций (см. разд. 2.1.2). Эти группы использовались для вычисления отношения  $\rho(\omega)$  (3.1.2), дающего информацию о пространственной локализации собственных мод (рис. 3.19, в). Их также можно использовать для расчета кинетической энергии, связанной с нормальной модой определенной частоты. Путем разбиения этой кинетической энергии на различные классы было получено распределение нормальных мод. На рис. 3.19, б каждый класс представлен областью, размер которой по высоте при любой частоте является мерой полной колебательной энергии, соответствующей этому классу.

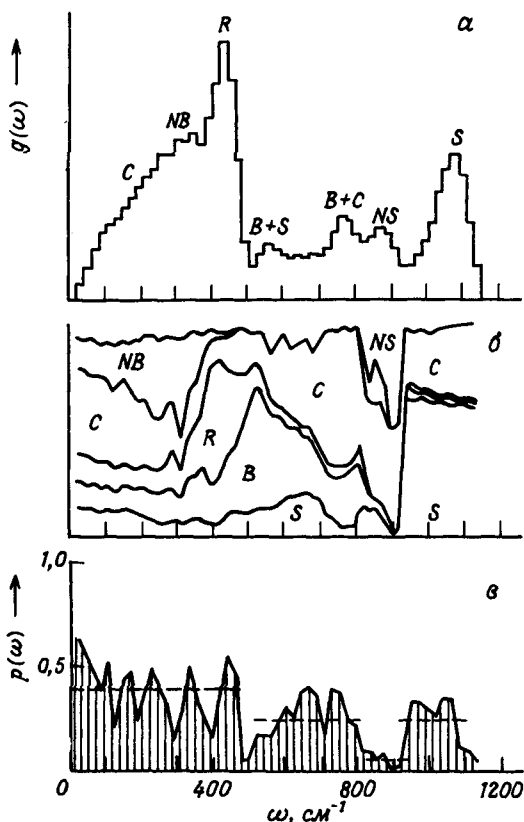


Рис. 3.19. Анализ колебательных мод для модели хаотической сетки (со свободными граничными условиями) стеклообразного  $\text{SiO}_2$ . а — плотность колебательных состояний; б — спектральный анализ энергетического вклада нормальных мод; в — изменение с частотой пространственной локализации мод.

Движение так называемого мостикового O-атома (рис. 3.20, а) можно разложить на компоненты вдоль направлений, обозначенных буквами *B* (изгиб связи), *S* (растяжение связи) и *R* (качание связи). Направление *B* параллельно биссектрисе угла Si—O—Si, направление *S* перпендикулярно этой биссектрисе и лежит в плоскости Si—O—Si, а направление *R* перпендикулярно направлениям *B* и *S*. Для так называемых немостиковых атомов O (рис. 3.20, б) *NS* обозначает направле-

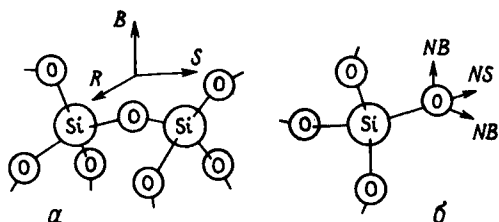


Рис. 3.20. Выбор локальной системы координат для мостикового (а) и немостикового (б) атомов кислорода в модели неупорядоченной сетки стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , колебательные моды которого анализируются на рис. 3.19. (Согласно [110].)

ние вдоль связи  $\text{Si}-\text{O}$ , а  $NR$  — все направления, перпендикулярные этой связи.  $S$  обозначает вклад энергии от атомов  $\text{Si}$ . Этот вклад далее не подразделяется, поскольку движение атома  $\text{Si}$  с четырьмя связями нельзя разложить на характерные парциальные движения.

Описанная здесь классификация мод очень полезна для характеристики нормальных мод в некристаллических материалах, так как из-за отсутствия в таких материалах дальнего порядка понятия продольных и поперечных нормальных мод плохо определены. Эта классификация использовалась также для интерпретации экспериментальных данных по спектрам инфракрасного поглощения (ИК), комбинационного рассеяния (КР) и неупругого рассеяния нейтронов. Их собственные частоты в основном совпадают с полосами плотности колебательных состояний. Отметим, что модели, содержащие лишь несколько сотен атомов, не дают достоверных результатов в области низких частот.

Обратим внимание на рис. 3.19, в. Как видно из рисунка, почти все модели характеризуются довольно сильной локализацией. Особенно сильно локализованы моды, включающие немостиковые атомы. Такие атомы находятся на поверхности при наличии свободных граничных условий в модели, а также в реальном материале в объеме вблизи структурных дефектов. Характер локализации, представленный на рис. 3.19, в, качественно согласуется с описанным в разд. 3.1.

Теперь обратимся к простым аморфным полупроводникам, таким, как  $\text{Si}$  и  $\text{Ge}$ . Анализ радиальных функций распределения показывает, что такой материал имеет искаженную тетраэдрическую структуру с четырьмя связями на каждом атоме. Однако радиальная функция рас-

предела определяет структуру неоднозначно. Для моделей аморфных полупроводников с тетраэдрическими связями возможен ряд различных топологических модификаций. Одна из наиболее интересных топологических особенностей — это размеры замкнутых путей, получаемых если идти от атома вдоль связи и вернуться к нему по самому короткому пути.

За последние годы было создано несколько конкурирующих моделей континуальных неупорядоченных сеток с четырьмя связями (см., например, работу Стейнхардта и др. [364]). Они различаются статистикой колец и величиной изменения угла связи и ее длины. Например, построенная Полком [313] модель из 440 атомов содержит в расчете на один атом 0,38 кольца из 5 связей, 0,91 из 6 связей и 1,04 из семи связей, а модель Коннела и Темкина [97] из 238 атомов содержит 2,3 кольца из 6 связей и не содержит колец с нечетным количеством связей. Для сравнения кристаллические Si и Ge содержат только кольца с 6 связями, по 2 таких кольца на атом. Можно получить интересную информацию о роли статистики колец и изменения угла связи и ее длины из вычисления плотности колебательных состояний, экспериментальных спектров для различных моделей неупорядоченных сеток и из сравнения полученных результатов между собой и с результатами эксперимента.

Численные результаты для колебательных спектров простых аморфных полупроводников с тетраэдрическими связями были получены численными методами: 1) диагонализацией динамических матриц относительно небольших кластеров (содержащих около 60 атомов) с периодическими граничными условиями [7] и 2) используя метод уравнений движения, который дает возможность получить спектры самых больших имеющихся в настоящее время структурных моделей (содержащих около 500 атомов) без диагонализации больших матриц [35]. Прежде чем приступить к обсуждению результатов, полученных для простых аморфных полупроводников, рассмотрим метод уравнения движения.

Отправной точкой этого метода являются уравнения движения (1.3.2) с начальными условиями

$$\left. \begin{aligned} u_a(l, t = 0) &= u_a^0(l), \\ \dot{u}_a(l, t = 0) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.3.1)$$

Уравнения движения численно интегрируются для нахождения смещений вплоть до времени  $\tau$ . Полученные смещения используются для

вычисления функции

$$F(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\tau} dt \sum_{l\alpha} A_{\alpha}(l) u_{\alpha}(l, t) (\cos \omega t) e^{-\lambda t}, \quad (3.3.2)$$

где  $\lambda$  – некоторый параметр, обеспечивающий сходимость, а величины  $A_{\alpha}(l)$  представляют некий набор чисел.

Величины  $A_{\alpha}(l)$  и  $u_{\alpha}^0(l)$  можно выбрать таким образом, чтобы функция  $F(\omega)$  давала плотность колебательных состояний, ИК или КР спектры. Чтобы убедиться в этом, воспользуемся соотношениями (1.3.8) и (3.3.1) и запишем

$$u_{\alpha}(l, t) = (M(l))^{-1/2} \sum_s q_s B_{\alpha}^{(s)}(l) \cos \omega_s t, \quad (3.3.3)$$

где величины  $B_{\alpha}^{(s)}(l)$  – ортонормированные (действительные) собственные векторы уравнения (1.3.11),  $q_s$  – амплитуда (действительная), а  $\omega_s$  – частота (положительная)  $s$ -й нормальной моды. Используя условие ортогональности (1.3.12), из (3.3.3) и (3.3.1) получаем

$$q_s = \sum_{l'\alpha'} B_{\alpha'}^{(s)}(l') (M(l'))^{1/2} u_{\alpha'}^0(l'). \quad (3.3.4)$$

Таким образом, подставляя (3.3.4) в (3.3.3), можно записать смещения в любой момент времени в зависимости от начальных смещений:

$$u_{\alpha}(l, t) = (M(l))^{-1/2} \sum_{s l' \alpha'} B_{\alpha}^{(s)}(l) B_{\alpha'}^{(s)}(l') (M(l'))^{1/2} u_{\alpha'}^0(l') \cos \omega_s t. \quad (3.3.5)$$

Подставляя (3.3.5) в (3.3.2), находим

$$F(\omega) = \sum_s \left[ \sum_{l' \alpha'} B_{\alpha}^{(s)}(l) B_{\alpha'}^{(s)}(l') (M(l')/M(l))^{1/2} A_{\alpha}(l) u_{\alpha'}^0(l') \right] \times \\ \times [\Delta(\omega - \omega_s) + \Delta(\omega + \omega_s)], \quad (3.3.6)$$

где

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\tau} dt (\cos \omega t) e^{-\lambda t}. \quad (3.3.7)$$

В пределах  $\tau \rightarrow \infty$  и  $\lambda \rightarrow +0$  функция  $\Delta(\omega)$  превращается в  $\delta$ -функцию. Для конечных  $\tau$  и  $\lambda$   $\Delta(\omega)$  является гауссовой функцией распределения с шириной, обратно пропорциональной  $\tau$ . Как правило,  $\tau$  выбирается таким образом, что эта ширина составляет лишь несколько процентов общей спектральной ширины.

Если, например, нас интересует плотность колебательных состояний, мы подставляем в (3.3.6)

$$A_{\alpha}(l) = u_{\alpha}^0(l) = \sqrt{2} \cos \Theta_{l\alpha}, \quad (3.3.8)$$

где углы  $\Theta_{l\alpha}$  — случайные переменные, равномерно распределенные в диапазоне от 0 до  $2\pi$ . Вычислив  $F(\omega)$  для различных наборов величин  $\Theta$  и учитывая, что

$$2\langle \cos \Theta_{l\alpha} \cos \Theta_{l'\alpha'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (3.3.9)$$

где  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение по различным наборам, находим из (3.3.6) и (3.3.8)

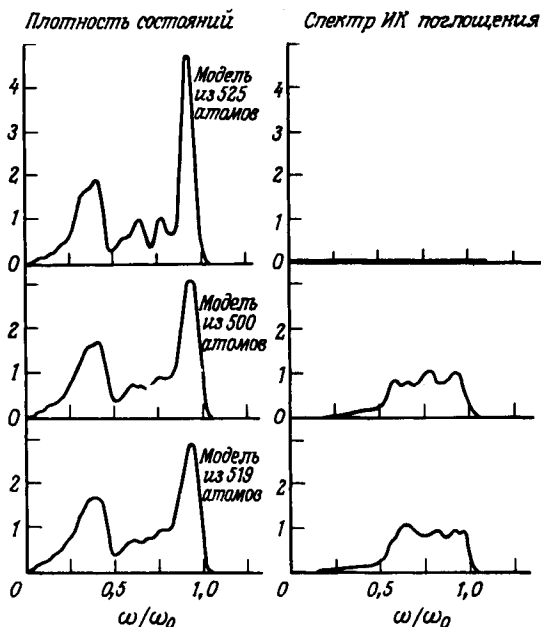
$$\langle F(\omega) \rangle = \sum_s [A(\omega - \omega_s) + A(\omega + \omega_s)]. \quad (3.3.10)$$

Таким образом,  $\langle F(\omega) \rangle / 3N$  ( $N$  — число атомов в системе) есть уширение плотности колебательных состояний (см. (1.4.11)). Аналогично можно получить из (3.3.2) [35] ИК и КР спектры при помощи подходящего выбора значений параметров  $A_{\alpha}(l)$  и  $u_{\alpha}^0(l)$ .

На рис. 3.21 показаны плотность колебательных состояний и однофононный ИК спектр, вычисленные методом уравнений движения для трех структурных моделей Ge, каждая из которых содержит около 500 атомов: сфера из 525 атомов, вырезанная из идеальной (типа алмаза) решетки, неупорядоченная сетка из 500 атомов, построенная с помощью компьютера, и модель из 519 атомов с заданными произвольными начальными положениями атомов, которые затем заменяются на квазиравновесные, рассчитанные с помощью компьютера. Явно хорошее согласие между основными характеристиками плотности колебательных состояний в различных моделях подтверждает предположение о том, что колебательный спектр определяется в основном ближним порядком. Пики на краях плотности состояний соответствуют ветвям спектра TA и TO в кристалле. Центральные пики соответствуют кристаллическим ветвям LA и LO. В отличие от пиков TA и TO пики LA и LO сильно зависят от топологии структуры. Было найдено, что провал между последними пиками обусловлен наличием колец с шестью связями. Для больших изменений углов и длин связи область LA — LO должна сильно размываться.

Отметим, что при вычислении ИК спектра гомеополярных твердых тел, таких, как Ge или Si, нельзя, вообще говоря, использовать модель с точечным зарядом в отличие, например, от случая SiO<sub>2</sub>. Для гомеополярных твердых тел обычно используется модель, в которой "динамические" заряды возникают под действием локальных элект-

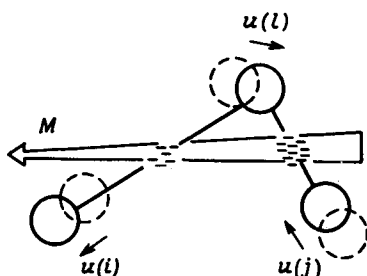




**Рис. 3.21.** Плотность колебательных состояний и спектры инфракрасного поглощения для трех моделей Ge. Искажения и число пятичленных колец в моделях увеличиваются по мере перехода к нижним рисункам. Модель из 525 атомов представляет собой сферу, вырезанную из идеальной решетки; модель из 500 атомов построена с помощью компьютера; модель из 519 атомов с произвольно заданными начальными положениями атомов, которые затем заменяются на равновесные, рассчитанные с помощью компьютера. Частота нормирована на частоту  $\omega_0$  симметричной моды кристалла Ge. (Согласно [35].)

рических дипольных моментов, индуцированных переносом заряда от удлинённых связей к сжатым (рис. 3.22). В случае кристаллической структуры вклады от всех связей данного атома взаимно уничтожаются. Следовательно, в гомеоплярном кристалле должен отсутствовать однофононный ИК спектр (рис. 3.21). Однако в искаженной структуре описанный выше механизм ведет к возникновению результирующего динамического заряда (за деталями мы отсылаем читателя к работе [17]).

Как видно из рис. 3.21, ИК спектр искаженной структуры занимает весь колебательный спектр. Это отражает факт нарушения пра-



**Рис. 3.22.** Механизм инфракрасного поглощения в гомополярных материалах. При колебании заряд связи перемещается от удлинённых связей к сжатым, что приводит к результирующему образованию локального электрического дипольного момента  $M$ . (Согласно [7] .)

вила отбора  $k = 0$  в данной системе (см. разд. 2.3.3). Отметим, что для низкочастотных мод из-за малого изменения длин связей общая интенсивность мала.

Более подробно численные результаты для простых аморфных полупроводников описаны в работах Албена и др. [7], Бимена и Албена [35] (тетраэдрические системы с четырьмя связями), Полларда и Иоаннополуса [310] (системы пирамидального типа с тремя связями), а также в обзоре Уэйра и Тейлора [411].

Колебательный спектр модели плотно упакованного металлического стекла был исследован Хеймендалом и Торпом [175] и Ямамото и др. [425].

### 3.3.2. Метод кластерной решетки Бете

Основная трудность в понимании свойств некристаллических материалов при исследовании небольших (менее 100 атомов) кластеров заключается в том, что в них поверхностных атомов больше чем внутренних, и поэтому многие свойства определяются именно поверхностными атомами. Чтобы моделировать часть материала вне кластера, необходимо наложить подходящие граничные условия на поверхностные атомы кластера. Хорошо изучены к настоящему времени системы со следующими граничными условиями: 1) граничные условия со свободными поверхностными атомами (концепция слабо взаимодействующих молекулярных блоков) [96, 248, 347, 386], 2) периодические граничные условия [7], 3) помещение кластера в желеобразную эффективную среду, свойства которой определяются самосогласованно [385] и 4) исполь-

зование решетки Бете для моделирования эффекта воздействия атомов вне кластера [426, 427]. Было найдено, что последний подход — метод кластерной решетки Бете — наиболее эффективен, именно он и рассматривается в этом разделе.

Решетку Бете (дерево Кейли) можно представить как бесконечную неперIODическую связанную систему атомов, где вокруг каждого атома ближайшие соседи расположены одинаково и где отсутствуют замкнутые кольца связей. Такая решетка разветвляется подобно дереву до бесконечности. Схематически это показано на рис. 3.23. Сама по себе решетка Бете плохо моделирует реальный материал, за исключением тех случаев, когда топология решетки (кольца связей) не играет роли. Замена реального материала решеткой Бете называется приближением Бете — Пайерлса.

На рис. 3.24 схематически показан выбор решетки Бете в качестве граничного условия для кластера. На рис. 3.24, *a* в качестве начального атома выбран произвольный атом бесконечной неупорядоченной сетки. Этот атом выделен из системы вместе с небольшим окружающим его кластером. Каждая из свободных связей поверхности кластера (рис. 3.24, *b*) соединяется потом с решеткой Бете, имеющей такую же конфигурацию, как и первоначальная система (рис. 3.24, *в*). Как и первоначальная, новая система бесконечна и неперIODична (рис. 3.24, *г*).

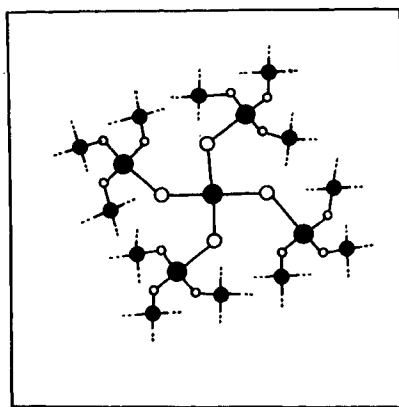


Рис. 3.23. Схематическое изображение топологии решетки Бете для  $\text{SiO}_2$ . Черные точки и белые кружки обозначают соответственно атомы Si и O. (Согласно [196].)

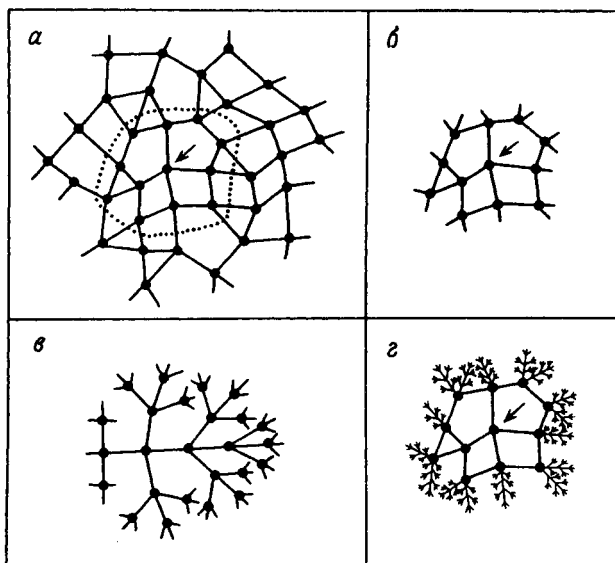


Рис. 3.24. Выбор решетки Бете в качестве граничного условия для кластера (см. текст). (Согласно [196] .)

Можно назвать три основных довода за использование решетки Бете в качестве граничного условия кластера: 1) решеточная модель Бете имеет точное решение, 2) она сохраняет связанность и 3) плотность состояний в ней является гладкой функцией без особенностей (из-за отсутствия колец из связей). Благодаря этому обстоятельству любую структуру в плотности состояний кластерной решетки Бете можно связать с топологией атомов в кластере.

Чтобы проиллюстрировать приближение Бете – Пайерлса, рассмотрим колебания решетки кристалла с тетраэдрическими связями. Чтобы преобразовать такой кристалл в решетку Бете, мы поступаем следующим образом (рис. 3.25): в качестве начального выбираем любой атом и даем ему номер 0. Первый ближайший соседний атом обозначаем номером 1 и буквой  $v_1$ , где  $v_1$  пробегает значения от 1 до 4 и обозначает направление от начального атома к заданному. Следующие за ближайшими соседями атомы обозначаем номером 2 и буквами  $v_1, v_2$ , где  $v_1$  и  $v_2$  обозначают ряд направлений от атома 0 к рассматриваемому атому. "Третьи" ближайшие соседи обозначим набором 3,  $v_1, v_2, v_3$  и т. д. Обозначив таким образом каждый атом, по-

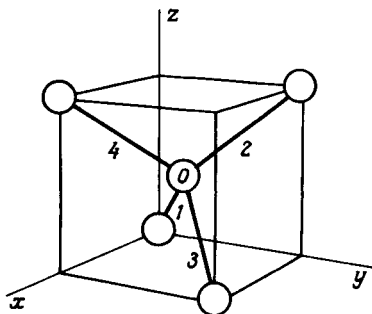


Рис. 3.25. Тетраэдрическая элементарная ячейка алмазной структуры.

лучаем решетку Бете. Для изучения динамики этой решетки постулируем, что каждую связь с ближайшими соседями можно охарактеризовать матрицей  $3 \times 3$  силовых постоянных  $\Phi_\nu$ . Эта связь соединяет атомы на концах связи  $\nu$  ( $\nu$  пробегает значения от 1 до 4).  $\Phi_\nu$  является симметричной матрицей.

Обозначив часть функции Грина, соединяющую атом 0 с самим собой, через  $G_{00}$ , а часть, соединяющую атом 0 с первым ближайшим соседом (1,  $\nu_1$ ) через  $G_{10}^{\nu_1}$  и т. д., получаем из (2.1.28) следующую бесконечную последовательность линейных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (M\omega^2 \mathbf{1} - \Phi_0) G_{00} &= \mathbf{1} + \sum_{\nu_1} \Phi_{\nu_1} G_{10}^{\nu_1}, \\ (M\omega^2 \mathbf{1} - \Phi_0) G_{10}^{\nu_1} &= \Phi_{\nu_1} G_{00} + \sum_{\nu_2 (\neq \nu_1)} \Phi_{\nu_2} G_{20}^{\nu_1 \nu_2}, \\ (M\omega^2 \mathbf{1} - \Phi_0) G_{20}^{\nu_1 \nu_2} &= \Phi_{\nu_2} G_{01}^{\nu_1} + \sum_{\nu_3 (\neq \nu_2)} \Phi_{\nu_3} G_{30}^{\nu_1 \nu_2 \nu_3}, \\ \vdots & \qquad \qquad \qquad \vdots \end{aligned} \right\} \quad (3.3.11)$$

где  $M$  – масса атома, а  $\Phi_0$  – матрица силовых постоянных, соединяющая атом с самим собой, определяемая как (см. (1.2.7))

$$\Phi_0 = - \sum_{\nu=1}^4 \Phi_\nu. \quad (3.3.12)$$

Мы видим, что бесконечная система уравнений (3.3.11) – это последовательность следующих друг за другом четырех уравнений ( $\nu = 1, 2, 3, 4$ ), повторяющихся до бесконечности. Эта система уравнений имеет

решение в виде

$$\left. \begin{aligned} G_{10}^{v_1} &= T_{v_1} G_{00}, \\ G_{20}^{v_1 v_2} &= T_{v_2} G_{10}^{v_1}, \\ \vdots & \quad \quad \quad \vdots \end{aligned} \right\} \quad (3.3.13)$$

при условии, что четыре так называемые матрицы перехода  $T_v$  удовлетворяют уравнению

$$(M\omega^2 1 - \Phi_0) T_v = \Phi_v + \sum_{v'(\neq v)} \Phi_{v'} T_{v'} T_v. \quad (3.3.14)$$

Если матрицы перехода известны, легко вычислить функцию Грина. Необходимая для этого функция  $G_{00}$  определяется (из уравнений (3.3.11) и (3.3.13)) как

$$G_{00} = [M\omega^2 1 - \Phi_0 - \sum_v \Phi_v T_v]^{-1}. \quad (3.3.15)$$

Согласно уравнению (3.3.13), оставшаяся часть функции Грина строится путем последовательного применения матриц перехода.

В дальнейшем рассмотрим борновскую модель решеточного потенциала (см., например, [7])

$$\Phi = \frac{3}{4} \beta \sum_{l\Delta} [(u_l - u_{l\Delta}) r_{\Delta}(l)]^2 + \frac{1}{4} (\alpha - \beta) \sum_{l\Delta} (u_l - u_{l\Delta})^2, \quad (3.3.16)$$

где суммирование проводится по атомам  $l$  и их ближайшим соседям  $\Delta$ ;  $r_{\Delta}(l)$  — единичный вектор от равновесного положения  $l$ -го атома к его ближайшему соседу  $\Delta$ ;  $u_l$  и  $u_{l\Delta}$  — векторы смещения этих атомов;  $(2\beta + \alpha)$  характеризует центральные силы, а  $(\alpha - \beta)$  — нецентральные. Используя (3.3.16), можем записать четыре матрицы силовых постоянных в виде (см. рис. 3.25)

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \begin{bmatrix} -\alpha & -\beta & -\beta \\ -\beta & -\alpha & -\beta \\ -\beta & -\beta & -\alpha \end{bmatrix}, & \Phi_2 &= \begin{bmatrix} -\alpha & \beta & \beta \\ \beta & -\alpha & -\beta \\ \beta & -\beta & -\alpha \end{bmatrix}, \\ \Phi_3 &= \begin{bmatrix} -\alpha & -\beta & \beta \\ -\beta & -\alpha & \beta \\ \beta & \beta & -\alpha \end{bmatrix}, & \Phi_4 &= \begin{bmatrix} -\alpha & \beta & -\beta \\ \beta & -\alpha & \beta \\ -\beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.3.17)$$

Для решения уравнения (3.3.14) используем матрицы

$$\begin{aligned}
 S_1 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, & S_2 &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \\
 S_3 &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, & S_4 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},
 \end{aligned} \tag{3.3.18}$$

которые следующим образом преобразуют  $T$ -матрицы друг в друга:

$$T_2 = S_2 T_1 S_2, \quad T_3 = S_3 T_1 S_3, \quad T_4 = S_4 T_1 S_4. \tag{3.3.19}$$

Таким образом, используя (3.3.19), мы можем записать (3.3.14) следующим образом:

$$(M\omega^2 \mathbf{1} - \Phi_0) T_1 = \Phi_1 + \sum_{\nu(\neq 1)} \Phi_\nu S_\nu T_1 S_\nu. \tag{3.3.20}$$

Симметричные свойства матриц  $\Phi_\nu$  и  $S_\nu$  дают возможность записать  $T_1$  как

$$T_1 = \begin{bmatrix} t_0 & t_1 & t_1 \\ t_1 & t_0 & t_1 \\ t_1 & t_1 & t_0 \end{bmatrix}. \tag{3.3.21}$$

Подставляя (3.3.21) в (3.3.20), получаем систему из двух связанных квадратичных уравнений для  $t_0$  и  $t_1$ , которые нужно решить для получения  $T_1$ .

Теперь рассмотрим плотность колебательных состояний, которая дается выражением (см. (2.1.42))

$$g(\omega) = -\frac{2\omega M}{3\pi N} \sum_j \text{Im } G_{jj}(\omega), \tag{3.3.22}$$

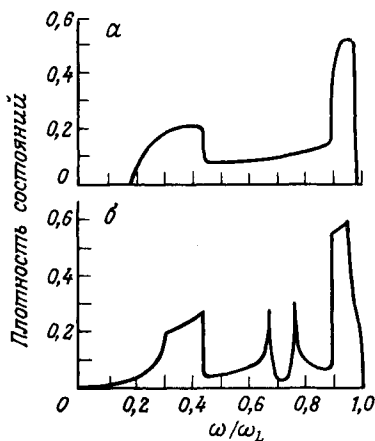
где  $N$  – число атомов в системе, а  $G_{jj}$  – диагональный элемент функции Грина, связанный с  $j$ -й степенью свободы (согласно (2.1.42),  $j = (l, \alpha)$ , где  $\alpha = x, y, z$ , но вместо декартовых координат можно также использовать координаты, соответствующие локальной симметрии (см. рис. 3.18). Каждый член в сумме (3.3.22) определяется как "локальная" плотность состояний. Последняя величина характеризует вклад данной степени свободы в состояния с частотой  $\omega$ . Она дает наглядное представление о природе соответствующих движений, и ее сравнительно легко вычислить. Чтобы получить ее, необходимо знать  $G_{00}$ , часть функции Грина, связывающую атом 0 (исходный атом) с

самим собой. Выше уже было описано, как рассчитывается  $G_{00}$  в случае использования приближения Бете – Пайерлса. В случае приближения кластерной решетки Бете мы получаем из (2.1.28) бесконечный ряд связанных уравнений для функции Грина. Этот ряд уравнений содержит элементы функции Грина, соединяющие атом 0 с атомами кластера и с атомами вне кластера. Используя матрицы перехода, последние элементы можно связать с первыми. Таким образом информация об окружающей кластер среде переносится в кластер. Получающийся в результате конечный ряд уравнений для вычисления  $G_{00}$  может быть решен точно [196, 426].

В случае неупорядоченной системы окончательное выражение для локальной плотности состояний нужно усреднить по различным конформациям кластеров. В присутствии структурного беспорядка это можно сделать с помощью моделей континуальных неупорядоченных сеток путем усреднения по их различным локальным конфигурациям.

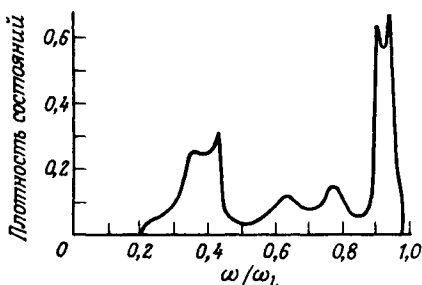
Таким образом, процедура присоединения решеток Бете к границе кластера довольно проста, и основная трудность в методе кластерной решетки Бете состоит в решении самих уравнений.

На рис. 3.26 плотность колебательных состояний для алмазной решетки, рассчитанная в приближении Бете – Пайерлса, сравнивает-



**Рис. 3.26.** Плотность колебательных состояний для кристалла с алмазной структурой: а – приближение Бете – Пайерлса; б – точное решение.  $\omega_L$  – максимальная частота кристалла. (Согласно [426]; точные результаты получены Торлом [385].)

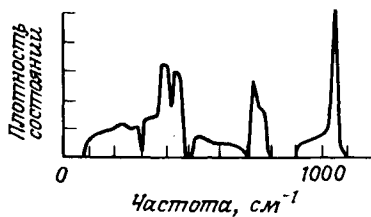




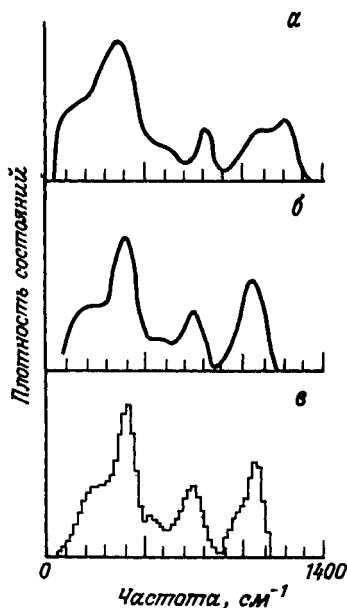
**Рис. 3.27.** Плотность колебательных состояний для кристалла с алмазной структурой, вычисленная с помощью приближения кластерной решетки Бете для кластера из 59 атомов.  $\omega_L$  обозначает максимальную частоту кристалла. (Согласно [426] .)

ся с плотностью колебательных состояний идеального бесконечного кристалла. Видно, что пики ТА- и ТО-мод хорошо описываются приближением Бете – Пайерлса. В этом приближении, однако, нет продольных пиков из-за отсутствия замкнутых колец связи (см. разд. 3.3.1). С другой стороны, приближение кластерной решетки Бете дает хорошее описание продольных пиков, хотя в кластерах эти пики не столь острые, как в кристаллах (рис. 3.27).

На рис. 3.28 приведены локальные плотности колебательных состояний для  $\text{SiO}_2$ -решетки Бете. Если искусственно уширить плотность колебательных состояний  $\text{SiO}_2$ -решетки Бете при помощи гауссовой кривой шириной  $75 \text{ см}^{-1}$ , полученная плотность состояний хорошо согласуется с плотностью состояний стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , получаемой из данных по нейтронному рассеянию, и расчетами в модели Белла и Дина (см. разд. 3.3.1). Это иллюстрируется на рис. 3.29. Используемая гауссова кривая учитывает беспорядок в угле связи. От-



**Рис. 3.28.** Плотность колебательных состояний, рассчитанная для решетки Бете применительно к  $\text{SiO}_2$ . (Согласно [232] .)



**Рис. 3.29.** Плотность колебательных состояний для стеклообразного  $\text{SiO}_2$ . *а* — данные по рассеянию нейтронов, показывающие плотность состояний, модулированную благодаря слабой частотной зависимости матричных элементов; *б* — искусственное уширение плотности состояний для решетки Бете (см. текст); *в* — модель Белла и Дина (см. разд. 3.3.1). (Согласно [232]; экспериментальные данные взяты из [236].)

метим, что изменения угла связи  $\text{Si—O—Si}$  составляют около  $10^\circ$  и типичны для стеклообразного  $\text{SiO}_2$ . Изменение этого угла вызывает небольшое смещение связей в плотности состояний для решетки Бете. Таким образом, флуктуации угла связи должны вызывать размытие плотности состояний в стеклообразных материалах. Как уже отмечалось выше, уширение плотности состояний для решетки Бете вполне аналогично соответствующему явлению в модели Белла и Дина. Это означает, что беспорядок в угле связи разрушает всякие явные проявления в плотности состояний стеклообразного  $\text{SiO}_2$  факта существования замкнутых колец связи. Это, очевидно, происходит из-за отсутствия малых колец связей (в кварце существуют кольца с 12 связями).

Следует отметить, что метод кластерной решетки Бете хорошо подходит также для исследования систем с композиционным беспорядком [ 211] и систем с композиционным и структурным беспорядком [ 427]. В случае композиционного беспорядка решетка Бете, соединенная с кластером, может быть описана в рамках приближений виртуального кристалла, усредненной  $T$ -матрицы или когерентного потенциала. Для исследования ИК поглощения, КР и спектров неупругого нейтронного рассеяния использование метода кластерной решетки Бете проблематично, поскольку для вычисления этих величин требуется знать суммы как диагональных, так и недиагональных элементов функции Грина (см (2.2.10)). В случае локализованных состояний можно ожидать удовлетворительных результатов, ограничившись суммированием лишь по атомам кластера. Однако для делокализованных состояний суммирование должно проводиться по всем атомам системы, составляющим кластер, помещенный в бесконечную решетку Бете. Таким образом, в последнем случае вычисленные спектры должны определяться решеткой Бете [ 211]. Отметим, что решетку Бете можно также использовать для изучения влияния химических примесей, находящихся на поверхности [ 233], влияния межфазных границ [ 196] и колебательных возбуждений, локализованных на дефектах и аморфных материалах [ 211, 212].

### *Замечания о локализации, добавленные при корректуре*

Обратим внимание на новое направление в теории локализации, основанное на некотором сходстве между поведением одночастичных состояний в неупорядоченных системах вблизи  $E_c$  (энергия, разделяющая делокализованные и локализованные состояния) и критическим поведением магнитной системы вблизи  $T_c$  (температура магнитного фазового перехода): длина локализации при  $E_c$  и корреляционная длина при  $T_c$  расходятся. Это сходство позволяет применить идеи и методы теории фазовых переходов (идеи скейлинга, методы ренорм-группы) к проблеме локализации [ 2, 15, 172, 314, 332]. Фронт работ в этой актуальной области исследований продолжает быстро расширяться. Большинство работ по локализации указывает на то, что (для диагонального беспорядка) одночастичные состояния в случайном потенциале всегда локализованы для размерности  $d \leq 2$  независимо от степени беспорядка [ 409]. Это подтверждается также численными исследованиями проблемы локализации [ 222].

Насколько известно авторам, теории скейлинга для локализации пока не применялись к колебательным системам, хотя исследование поведения мод в смешанных кристаллах методом ренормгруппы в реальном пространстве, которое выполнили Шмельцер и Бозерман [335], можно считать первым шагом в этом направлении. В упомянутой работе переход от одномодового поведения к двухмодовому связывается с переходом от делокализованного поведения мод к локализованному. Отметим, что было достигнуто довольно хорошее согласие между результатами, полученными в рамках приближения когерентного потенциала и модели равных смещений.

Отметим также, что метод ренормгруппы использовался для изучения локальной плотности колебательных состояний в неупорядоченной цепочке [160].

## Ангармонические кристаллы и структурные фазовые переходы

### 4.1. Слабоангармонические кристаллы

#### 4.1.1. Теория возмущений для ангармонических кристаллов

При наличии ангармоничности описание колебательных возмущений кристалла в рамках представлений о не взаимодействующих квазичастицах или фононах становится несправедливым. Однако если ангармоничность сравнительно слабая, ее влияние можно учесть по теории возмущений, рассматривая в качестве невозмущенного гармонический гамильтониан. Эффекты ангармоничности обуславливают тепловое расширение тел и взаимодействие между фононами. Это взаимодействие открывает каналы распада фононов и приводит к сдвигу их энергии, а также к затуханию фононов. Благодаря тепловому расширению и ангармоническим взаимодействиям между фононами, их энергия начинает зависеть от температуры. Последний механизм приводит к температурной зависимости фононных энергий также и при изохорических условиях, что можно использовать для отделения влияния этого эффекта от влияния термических деформаций.

Учет роли ангармоничности – типичная задача многих тел. Для ее решения нужна соответствующая квантовополевая техника теории твердого тела. Ниже мы изложим в общих чертах подход Марадудина и Фейна [256] и Каули [101], который в последние годы широко использовался при рассмотрении таких задач физики слабоангармонических кристаллов, таких, как тепловое расширение, инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние и т.д. (см., например, обзор Баррона и Клейна [30]).

Полный гамильтониан ангармонического кристалла  $\mathcal{H}$  запишем в виде

$$\mathcal{H} = H + H_A, \quad (4.1.1)$$

где  $H$  обозначает гамильтониан в гармоническом приближении (см. (1.3.66)) и  $H_A$  обозначает ангармоническую часть гамильтониана (см. (1.3.70)). Для сокращения обозначений мы заменим пару индексов

( $kj$ ) одним индексом  $\lambda$ , подразумевая в дальнейшем, что  $-\lambda$  означает  $-kj$ . Таким образом, имеем

$$H = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} [b_{\lambda}^{\dagger} b_{\lambda} + 1/2], \quad (4.1.2)$$

$$H_{\Lambda} = \sum_{\lambda} V(\lambda) A_{\lambda} + \sum_{n=3}^{\infty} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_n} V(\lambda_1 \dots \lambda_n) A_{\lambda_1} \dots A_{\lambda_n}, \quad (4.1.3)$$

где (см. (1.3.72))

$$A_{\lambda} = b_{\lambda} + b_{-\lambda}^{\dagger} \quad (4.1.4)$$

и (см. (1.3.73))

$$V(\lambda_1 \dots \lambda_n) = V^*(-\lambda_1 \dots -\lambda_n). \quad (4.1.5)$$

Линейный отклик решетки на внешнее электромагнитное излучение и характеристики рассеяния на решетке в низшем ненулевом приближении определяются функциями типа (см. приложение 3)

$$J_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle A(t) B(0) \rangle, \quad (4.1.6)$$

где  $A$  и  $B$  — операторы и

$$A(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t} A e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t}, \quad (4.1.7)$$

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \{ e^{-\beta \mathcal{H}} \dots \} / \text{Sp} \{ e^{-\beta \mathcal{H}} \}, \quad \beta = 1/kT. \quad (4.1.8)$$

Для расчета корреляционных функций мы введем, как и в разд. (2.1.3), зависящие от времени гриновские функции с помощью соотношения

$$G^{r,a}(AB, t) = \mp \frac{i}{\hbar} \Theta(\pm t) \langle [A(t), B(0)] \rangle \equiv \langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle^{r,a}, \quad (4.1.9)$$

где верхний и нижний знаки определяют запаздывающую ( $G^r$ ) и опережающую ( $G^a$ ) гриновские функции соответственно.

Фурье-преобразование

$$G^{r,a}(AB, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G^{r,a}(AB, t) \quad (4.1.10)$$

обладает тем свойством, что  $G^r(\omega)(G^a(\omega))$  аналитична в верхней (нижней) комплексной полуплоскости  $\omega$ . С помощью этих двух функций мы можем, таким образом, построить гриновскую функцию  $G(AB, z)$ , аналитичную на всей комплексной плоскости  $z$ , за исключением действительной оси ( $z$  — комплексная частота).

Аналогично (2.1.19) и (2.1.22), имеем

$$G(AB, z) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{z - \omega} J_{AB}(\omega), \quad (4.1.11)$$

$$J_{AB}(\omega) = i\hbar \frac{[G(AB, \omega + i\varepsilon) - G(AB, \omega - i\varepsilon)]}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}, \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (4.1.12)$$

Определим теперь так называемую температурную гриновскую функцию

$$G(AB, \tau) = \langle T_{\tau} A(\tau) B(0) \rangle, \quad -\beta < \tau < \beta; \quad (4.1.13)$$

здесь  $A$  и  $B$  – произвольные операторы

$$A(\tau) = e^{\mathcal{H}\tau} A e^{-\mathcal{H}\tau}, \quad (4.1.14)$$

$T_{\tau}$  – оператор временного упорядочения, обладающий следующим свойством:

$$T_{\tau} A(\tau) B(\tau') = \Theta(\tau - \tau') A(\tau) B(\tau') + \Theta(\tau' - \tau) B(\tau') A(\tau), \quad (4.1.15)$$

где усреднение  $\langle \dots \rangle$  определено в (4.1.8).

Функция  $G(AB, \tau)$  удовлетворяет условию периодичности

$$G(AB, \tau + \beta) = G(AB, \tau), \quad -\beta < \tau < 0. \quad (4.1.16)$$

Оно следует из возможности циклической перестановки операторов под знаком шпура, а именно при  $\tau < 0$

$$\begin{aligned} \text{Sp} \{B(0) A(\tau)\} &= \text{Sp} \{e^{-\beta\mathcal{H}} B e^{\mathcal{H}\tau} A e^{-\mathcal{H}\tau}\} = \text{Sp} \{e^{\mathcal{H}\tau} A e^{-(\tau+\beta)\mathcal{H}} B\} = \\ &= \text{Sp} \{e^{-\beta\mathcal{H}} e^{(\tau+\beta)\mathcal{H}} A e^{-(\tau+\beta)\mathcal{H}} B\} = \\ &= \text{Sp} \{A(\tau + \beta) B(0)\}. \end{aligned} \quad (4.1.17)$$

Поскольку представляют интерес лишь значения гриновской функции при  $-\beta < \tau < \beta$ , ее можно периодически продолжить на все значения  $\tau$  и разложить в ряд Фурье:

$$G(AB, \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} G(AB, i\omega_n) \exp(-i\hbar\omega_n\tau), \quad (4.1.18)$$

где (см. (4.1.16))

$$\omega_n = 2\pi n/\beta\hbar. \quad (4.1.19)$$

Коэффициенты Фурье определяются выражениями

$$\left. \begin{aligned} G(AB, i\omega_n) &= \frac{1}{2\beta} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau G(AB, \tau) \exp(i\hbar\omega_n\tau) = \\ &= \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta} d\tau \langle A(\tau) B(0) \rangle \exp(i\hbar\omega_n\tau); \end{aligned} \right\} \quad (4.1.20)$$

здесь мы учли (4.1.16) и тот факт, что  $\exp(i\beta\hbar\omega_n) = 1$  при всех  $n$ .

Из (4.1.16) получаем

$$\langle A(t) B(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} J_{AB}(\omega). \quad (4.1.21)$$

Положив в этом уравнении  $t = -i\hbar\tau$ , можем записать

$$\langle A(\tau) B(0) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-\hbar\omega\tau} J_{AB}(\omega). \quad (4.1.22)$$

Подставляя (4.1.22) в (4.1.20), находим

$$G(AB, i\omega_n) = \frac{1}{2\pi\beta\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{(\omega - i\omega_n)} J_{AB}(\omega). \quad (4.1.23)$$

Сравнивая (4.1.11) и (4.1.23), можем заключить, что

$$G^{r,a}(AB, \omega) = -\beta G(AB, \omega \pm i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow +0, \quad (4.1.24)$$

где верхний (нижний) знак соответствует  $G^r(G^a)$ . При этом мы использовали тот факт, что интеграл (4.1.23), рассматриваемый как функция  $i\omega_n$ , может быть аналитически продолжен.

При построении ангармонической теории возмущений для расчета температурной гриновской функции (4.1.13) введем оператор (аналог  $S$ -матрицы)

$$S(\tau, \tau_0) = e^{H\tau} e^{-\mathcal{H}(\tau-\tau_0)} e^{-H\tau_0}. \quad (4.1.25)$$

Отметим, что оператор  $S$  не является унитарным, но обладает групповым свойством

$$S(\tau_1, \tau_2) S(\tau_2, \tau_3) = S(\tau_1, \tau_3) \quad (4.1.26)$$

и удовлетворяет граничному условию

$$S(\tau_0, \tau_0) = 1. \quad (4.1.27)$$



Как следует из (4.1.26) и (4.1.27), обратный оператор  $S^{-1}(\tau_1, \tau_2)$  дается соотношением

$$S^{-1}(\tau_1, \tau_2) = S(\tau_2, \tau_1). \quad (4.1.28)$$

Дифференцируя (4.1.25) по переменной  $\tau$ , получаем

$$\frac{\partial}{\partial \tau} S(\tau, \tau_0) = -\tilde{H}_A(\tau) S(\tau, \tau_0), \quad (4.1.29)$$

где оператором с тильдой обозначено

$$\tilde{H}_A(\tau) = e^{H\tau} H_A e^{-H\tau}. \quad (4.1.30)$$

Решая (4.1.26) методом итераций, находим для  $\tau > \tau_0$

$$\begin{aligned} S(\tau, \tau_0) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{\tau_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \tilde{H}_A(\tau_1) \tilde{H}_A(\tau_2) \dots \tilde{H}_A(\tau_n) = \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_1 \dots \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau_n T_{\tau} [\tilde{H}_A(\tau_1) \dots \tilde{H}_A(\tau_n)] = \\ &= T_{\tau} \exp \left( - \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau' \tilde{H}_A(\tau') \right). \end{aligned} \quad (4.1.31)$$

В частности, (4.1.25) может быть записано в виде

$$e^{-\mathcal{H}\tau} = e^{-H\tau} S(\tau, 0) \equiv e^{-H\tau} S(\tau). \quad (4.1.32)$$

Если положить в (4.1.32) и (4.1.31)  $\tau$  равным  $\beta$ , мы получим разложение функции распределения в ряд теории возмущений

$$Z = \text{Sp} \{e^{-\beta\mathcal{H}}\} = \text{Sp} \{e^{-\beta H} S(\beta)\} = Z_0 \langle S(\beta) \rangle_0, \quad (4.1.33)$$

где

$$\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp} \{e^{-\beta H} \dots\} \quad (4.1.34)$$

и

$$Z_0 = \text{Sp} \{e^{-\beta H}\}. \quad (4.1.35)$$

Для  $\tau > 0$  с помощью (4.1.13), (4.1.32), (4.1.28), (4.1.33) можем записать выражение для температурной гриновской функции

$$\begin{aligned} G(AB, \tau) &= Z^{-1} \text{Sp} \{e^{-\beta\mathcal{H}} e^{\mathcal{H}\tau} A e^{-\mathcal{H}\tau} B\} = \\ &= Z_0^{-1} \langle S(\beta) \rangle_0^{-1} \text{Sp} \{e^{-\beta H} S(\beta, 0) S(0, \tau) e^{H\tau} A e^{-H\tau} S(\tau, 0) B\} = \\ &= \langle S(\beta, \tau) \tilde{A}(\tau) S(\tau, 0) \tilde{B}(0) \rangle_0 / \langle S(\beta) \rangle_0. \end{aligned} \quad (4.1.36)$$

Аналогичное выражение получается и при  $\tau < 0$ . Таким образом, используя (4.1.26) и оператор временного упорядочения  $T_{\tau}$ , представим

температурную гриновскую функцию в виде

$$G(AB, \tau) = \langle T_{\tau} \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(0) S(\beta) \rangle_0 / \langle S(\beta) \rangle_0, \quad (4.1.37)$$

где  $T_{\tau}$  упорядочивает как операторы  $\tilde{A}(\tau)$  и  $\tilde{B}(0)$ , так и операторы, входящие в разложение  $S(\beta)$ .

Если операторы  $A$  и  $B$  можно представить как суммы по произведениям операторов  $A_{\lambda}$ , то усреднение числителя в уравнении (4.1.37) должно проводиться по линейным комбинациям упорядоченных по времени произведений  $\tilde{A}_{\lambda}(\tau_i)$ . Аналогичное выражение получается и при расчете  $\langle S(\beta) \rangle_0$ . Вычисление подобных выражений можно произвести методами диаграммной техники, базирующейся на (обобщенной) теореме Вика (см., например, гл. 24 в [141]).

Теорема Вика утверждает, что для системы с гамильтонианом типа (4.1.2) термодинамическое среднее от произведения операторов  $B_{\lambda}(B_{\lambda}$  представляет собой оператор  $b_{\lambda}$  или  $b_{\lambda}^{\dagger}$ ) может быть представлено как сумма вкладов от произведений всевозможных парных средних:

$$\langle B_{\lambda_1} B_{\lambda_2} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 = \langle B_{\lambda_1} B_{\lambda_2} \rangle_0 \langle B_{\lambda_3} B_{\lambda_4} \rangle_0 \dots \langle B_{\lambda_{2p-1}} B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 + \text{Аналогичные вклады от других разбиений на пары.} \quad (4.1.38)$$

Перед тем как доказать теорему Вика, приведем ряд формул, которые мы будем использовать ниже. Для гамильтониана (4.1.2) используемый при расчете  $\langle \dots \rangle_0$  статистический оператор<sup>1)</sup> может быть записан в виде

$$\hat{\rho} = e^{-\beta H} / \text{Sp} \{ e^{-\beta H} \} = \prod_{\lambda} \hat{\rho}(\lambda), \quad (4.1.39)$$

где

$$\hat{\rho}(\lambda) = e^{-\beta \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^{\dagger} b_{\lambda}} / \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{\lambda} n_{\lambda}}. \quad (4.1.40)$$

Поскольку статистический оператор (4.1.39) имеет лишь диагональные элементы, мы можем записать для термодинамических средних

$\langle B_{\lambda_1} B_{\lambda_2} \rangle_0$  (здесь опять  $B_{\lambda}$  обозначает  $b_{\lambda}$  или  $b_{\lambda}^{\dagger}$ )

$$\langle B_{\lambda_1} B_{\lambda_2} \rangle_0 = [B_{\lambda_1}, B_{\lambda_2}] / (1 - e^{\pm \beta \hbar \omega_{\lambda}}). \quad (4.1.41)$$

Кроме того, нам понадобятся соотношения

$$\left. \begin{aligned} b_{\lambda}^{\dagger} \hat{\rho} &= \hat{\rho} b_{\lambda}^{\dagger} e^{\beta \hbar \omega_{\lambda}}, \\ b_{\lambda} \hat{\rho} &= \hat{\rho} b_{\lambda} e^{-\beta \hbar \omega_{\lambda}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.1.42)$$

<sup>1)</sup> Матрица плотности. — Прим. перев.

Для доказательства этих соотношений рассмотрим оператор

$$b_\lambda(\alpha) = e^{ab_\lambda + \delta b_\lambda} e^{-ab_\lambda + \delta b_\lambda}, \quad b_\lambda(0) \equiv b_\lambda. \quad (4.1.43)$$

Дифференцируя (4.1.43) по  $\alpha$ , получаем

$$\frac{d}{d\alpha} b_\lambda(\alpha) = -b_\lambda(\alpha). \quad (4.1.44)$$

Интегрируя (4.1.44), находим

$$b_\lambda(\alpha) = b_\lambda e^{-\alpha}. \quad (4.1.45)$$

С помощью этого уравнения, а также уравнений (4.1.43), (4.1.40) и (4.1.39) легко убедиться в справедливости (4.1.42).

Перейдем теперь к доказательству теоремы Вика. Запишем тождество

$$[B_{\lambda_1}, B_{\lambda_2} \dots B_{\lambda_{2p}}] = [B_{\lambda_1}, B_{\lambda_2}] B_{\lambda_3} \dots B_{\lambda_{2p}} + \\ + B_{\lambda_2} [B_{\lambda_1}, B_{\lambda_3}] B_{\lambda_4} \dots B_{\lambda_{2p}} + \dots \quad (4.1.46)$$

и рассмотрим термодинамические средние от его левой и правой частей. Принимая во внимание

$$\langle B_{\lambda_1} \dots B_{\lambda_{2p}} B_{\lambda_1} \rangle_0 = e^{\pm \beta \hbar \omega_{\lambda_1}} \langle B_{\lambda_1} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0, \quad (4.1.47)$$

что следует из (4.1.42) и проводя термодинамическое усреднение (4.1.46), мы получаем

$$(1 - e^{\pm \beta \hbar \omega_{\lambda_1}}) \langle B_{\lambda_1} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 = [B_{\lambda_1}, B_{\lambda_2}] \langle B_{\lambda_3} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 + \\ + [B_{\lambda_1}, B_{\lambda_3}] \langle B_{\lambda_2} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 + \dots \quad (4.1.48)$$

Используя (4.1.41), из (4.1.48) находим

$$\langle B_{\lambda_1} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 = \langle B_{\lambda_1} B_{\lambda_2} \rangle_0 \langle B_{\lambda_3} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 + \\ + \langle B_{\lambda_1} B_{\lambda_3} \rangle_0 \langle B_{\lambda_2} \dots B_{\lambda_{2p}} \rangle_0 + \dots \quad (4.1.49)$$

Продолжая этот процесс далее, мы и получаем утверждение теоремы Вика.

Теорема Вика выполняется также и для  $T_\tau$ -упорядоченного произведения операторов:

$$\langle T_\tau \tilde{B}_{\lambda_1}(\tau_1) \tilde{B}_{\lambda_2}(\tau_2) \dots \tilde{B}_{\lambda_{2p}}(\tau_{2p}) \rangle_0 = \\ = \langle T_\tau \tilde{B}_{\lambda_1}(\tau_1) \tilde{B}_{\lambda_2}(\tau_2) \rangle_0 \langle T_\tau \tilde{B}_{\lambda_3}(\tau_3) \tilde{B}_{\lambda_4}(\tau_4) \rangle_0 \dots \langle T_\tau \tilde{B}_{\lambda_{2p-1}}(\tau_{2p-1}) \tilde{B}_{\lambda_{2p}}(\tau_{2p}) \rangle_0 + \\ + \text{Аналогичные вклады от других типов спаривания.} \quad (4.1.50)$$

Это можно показать, используя равенства  $\langle T_\tau \dots \rangle_0 = T_\tau \langle \dots \rangle_0$  и

$$\tilde{B}_i(\tau) = B_\lambda e^{\pm \hbar \omega_{\lambda} \tau}, \quad (4.1.51)$$

где верхний (нижний) знак относится к  $B_\lambda = b^\dagger_\lambda(b_\lambda)$ , и принимая во внимание соотношение (4.1.38). Доказательство равенства (4.1.51) аналогично доказательству (4.1.42).

При нахождении температурной гриновской функции (4.1.37) или  $\langle S(\beta) \rangle_0$  с помощью теоремы Вика, мы имеем дело с произведениями величин

$$\langle T_\tau \tilde{A}_\lambda(\tau_1) \tilde{A}_{\lambda'}(\tau_2) \rangle_0 = \delta_{\lambda, -\lambda'} g(\lambda, \tau_1 - \tau_2), \quad (4.1.52)$$

где  $g(\lambda, \tau_1 - \tau_2)$  — гармоническая однофононная функция Грина (фононный пропагатор), определенная в области  $-\beta < \tau < \beta$  выражением

$$\begin{aligned} g(\lambda, \tau) &= \langle T_\tau \tilde{A}_\lambda(\tau) \tilde{A}_{-\lambda}(0) \rangle_0 = \\ &= \bar{n}_\lambda \exp(|\tau| \hbar \omega_\lambda) + (\bar{n}_\lambda + 1) \exp(-|\tau| \hbar \omega_\lambda). \end{aligned} \quad (4.1.53)$$

Здесь  $\bar{n}_\lambda$  — число заполнения для фононной моды  $\lambda$ ; оно дается соотношением (1.4.50). Производя фурье-преобразование  $g(\lambda, \tau)$ , получаем

$$g(\lambda, i\omega_n) = \frac{1}{\beta \hbar} \left\{ \frac{1}{\omega_\lambda - i\omega_n} + \frac{1}{\omega_\lambda + i\omega_n} \right\} = \frac{2\omega_\lambda}{\beta \hbar (\omega_\lambda^2 + \omega_n^2)}. \quad (4.1.54)$$

Гармоническая функция Грина (4.1.54), рассматриваемая как функция переменной  $i\omega_n$ , имеет полюса при  $i\omega_n = \pm \omega_\lambda$ , т.е. полюса соответствуют собственным частотам гармонической системы. Можно ожидать, что учет ангармонизмов приведет к изменению частоты на величину  $\Delta$  и к появлению конечного времени жизни моды  $1/\Gamma$ ; таким образом, полюса гриновской функции ангармонического кристалла имеют вид  $i\omega_n = \pm (\omega_\lambda + \Delta + i\Gamma)$ .

Обратимся теперь к изучению однофононной гриновской функции ангармонического кристалла

$$G(\lambda\lambda', \tau) = \langle T_\tau A_\lambda(\tau) A_{-\lambda'}(0) \rangle. \quad (4.1.55)$$

Используя (4.1.37), (4.1.31) и (4.1.50), можно получить для  $G(\lambda\lambda', i\omega_n)$  разложение в ряд теории возмущений, членам любого порядка которого отвечают диаграммы, вычисляемые по следующим правилам [101, 256]:

1. Сопоставим с фононом до взаимодействия линию  $\lambda$ , а с фононом после взаимодействия линию  $\lambda'$  ( $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$  благодаря выполнению закона сохранения импульса при всех взаимодействиях).
2. В области взаимодействия отметим все  $n$ -частичные вершины (для члена порядка  $n$ ). Нарисуем все топологически различные диаграммы, соединяющие фононными линиями эти вершины.

3. С фононной линией сопоставим индекс  $\lambda$  и частоту  $i\omega_n$  таким образом, чтобы внутренние линии каждой вершины удовлетворяли закону сохранения импульса в кристалле (положительный импульс отвечает входящей линии, а отрицательный — выходящей).
4. Каждой фононной линии поставим в соответствие множитель  $g(\lambda, i\omega_n)$  (из 4.1.54).
5. Каждой вершине, связанной с  $s$  линиями, поставим в соответствие множитель  $V(\lambda_1, \dots, \lambda_s)$ .
6. Умножим на  $(-1)^n \beta^n / n!$  ( $\beta^n$  появляется из-за  $n$  интегрирований).
7. Умножим на весовой множитель, учитывающий число возможных спариваний фононных операторов. (Эквивалентные диаграммы могут возникать из-за: 1) спаривания различных операторов, связанных с данной вершиной, 2) спаривания операторов, принадлежащих разным вершинам. Последняя ситуация отвечает замене переменных интегрирования.)
8. Просуммируем по всем промежуточным индексам  $\lambda$  и  $\omega_n$ .

Диаграммы, содержащие не связанные ни с одной внешней фононной линией части, называются несвязанными диаграммами. Как можно показать, вклад от этих диаграмм компенсирует вклад от знаменателя  $\langle S(\beta) \rangle_0$ , что в итоге дает

$$G(\lambda\lambda', \tau) = \langle T_i \tilde{A}_\lambda(\tau) A_{-\lambda'}(0) S(\beta) \rangle_0. \text{ связь с } A_{\lambda A-\lambda'}, \quad (4.1.56)$$

где "связь с  $A_\lambda A_{-\lambda}$ " обозначает диаграммы, любая часть которых связана по меньшей мере с одной внешней фононной линией. Чтобы показать это, рассмотрим произвольную диаграмму  $n$ -го порядка, имеющую  $n - m$  не связанных ни с одной внешней фононной линией вершин. Символически вклад от этой диаграммы в  $G(\lambda\lambda', \tau)$  может быть записан в виде

$$\begin{aligned} & \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_m \langle T_i \tilde{A}_\lambda(\tau) \tilde{A}_{-\lambda'}(0) \tilde{H}_A(\tau_1) \dots \tilde{H}_A(\tau_m) \rangle_0. \text{ связь с } A_{\lambda A-\lambda'} \times \\ & \times \int_0^\beta d\tau_{m+1} \dots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_i \tilde{H}_A(\tau_{m+1}) \dots \tilde{H}_A(\tau_n) \rangle_0, \end{aligned} \quad (4.1.57)$$

где, однако, не учитывается весовой множитель, появляющийся из-за перестановки переменных между связанными и несвязанными частями диаграммы. Имеются  $n! / m(n - m)!$  таких перестановок, не меняющих

диаграмму. Умножая (4.1.57) на этот множитель и суммируя все несвязанные диаграммы, имеющие  $m$  вершин, связанных с внешними фоновыми линиями, получаем

$$\frac{(-1)^m}{m!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_m \langle T_\tau \tilde{A}_\lambda(\tau) \tilde{A}_{-\lambda'}(0) \tilde{H}_A(\tau_1) \dots \tilde{H}_A(\tau_m) \rangle_0, \text{ СВЯЗЬ С } A_{\lambda A - \lambda'} \times$$

$$\times \left\{ 1 + \sum_{n=m+1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-m}}{(n-m)!} \int_0^\beta d\tau_{m+1} \dots \int_0^\beta d\tau_n \langle T_\tau \tilde{H}_A(\tau_{m+1}) \dots \tilde{H}_A(\tau_n) \rangle_0 \right\}. \quad (4.1.58)$$

Сравнивая (4.1.31) и выражение в фигурных скобках в (4.1.58), мы видим, что оно равно  $\langle S(\beta) \rangle_0$ . Таким образом, сумма всевозможных диаграмм равна произведению  $\langle S(\beta) \rangle_0$  и суммы всевозможных связанных диаграмм. Следовательно  $G(\lambda\lambda', \tau)$  дается суммой связанных диаграмм.

Некоторые типичные связанные диаграммы изображены на рис. 4.1. Эти диаграммы можно разделить на 2 класса. Собственные диаграммы  $a$  и  $b$  не могут быть разделены на 2 части путем разрыва одной фоновой линии, в то время как несобственные диаграммы  $v$  и  $z$  можно таким способом разделить на 2 несвязанные части. Полный

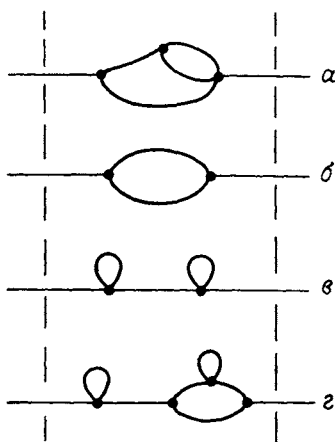


Рис. 4.1. Некоторые типичные связанные диаграммы.  $a, b$  – собственные диаграммы;  $v, z$  – несобственные диаграммы.

вклад от всех собственных диаграмм в фурье-образ гриновской функции запишем в виде (рис. 4.2, а)

$$G(kjj', i\omega_n) \simeq g(kj, i\omega_n) \delta_{jj'} + g(kj, i\omega_n) \Sigma(kjj', i\omega_n) g(kj', i\omega_n), \quad (4.1.59)$$

или, используя более компактные обозначения,

$$G(k) \simeq G^0(k) + G^0(k) \Sigma(k) G^0(k), \quad (4.1.60)$$

где  $\Sigma$  — так называемая собственно энергетическая матрица, представляющая собой сумму всех собственных диаграмм (без внешних фононных линий). Учитывая как собственные, так и несобственные диаграммы, получаем (рис. 4.2, б)

$$G = G^0 + G^0 \Sigma G^0 + G^0 \Sigma G^0 \Sigma G^0 + \dots, \quad (4.1.61)$$

где благодаря сохранению импульса в каждой вершине все фононные линии в несобственных диаграммах имеют тот же волновой вектор, что и внешние фононные линии. Бесконечный ряд (4.1.61) можно наглядно представить в виде (рис. 4.2, в)

$$G(k) = G^0(k) + G^0(k) \Sigma(k) G(k), \quad (4.1.62)$$

что представляет собой так называемое уравнение Дайсона.

Можно показать, используя (4.1.5) и (4.1.54), что  $\Sigma$  является эрмитовой матрицей. Благодаря этому свойству ее можно диагонализировать при любом  $\omega_n^2$ , выбрав подходящую новую систему координат. В общем случае, однако, диагонализация всех  $\omega_n$  одновременно невозможна; таким образом, в  $\Sigma$  остаются недиагональные элементы,

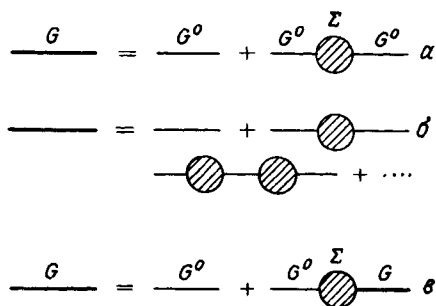


Рис. 4.2. Уравнение Дайсона для однофононной гриновской функции. а — сумма всех собственных диаграмм; б, в — сумма всех собственных и несобственных диаграмм.

которые перемешивают моды, принадлежащие разным ветвям  $j$ . Предполагая, что недиагональные элементы  $\Sigma$  малы, приближенное выражение для диагональных элементов  $G$  имеет вид

$$G(kjj, i\omega_n) \equiv G(\lambda, i\omega_n) \simeq \{G_0^{-1}(\lambda, i\omega_n) - \mathcal{L}(\lambda, i\omega_n)\}^{-1} = \\ = \frac{2\omega_\lambda / \beta\hbar}{-(i\omega_n)^2 + \omega_\lambda^2 - (2\omega_\lambda / \beta\hbar) \Sigma(\lambda, i\omega_n)}. \quad (4.1.63)$$

Как уже отмечалось выше, физические характеристики системы определяются аналитическим продолжением температурной гриновской функции на действительную частотную ось. Вблизи действительной оси имеем

$$\Sigma(\lambda\lambda', \omega \pm i\epsilon) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow +0} -\beta\hbar\{\Delta(\lambda\lambda', \omega) \pm i\Gamma(\lambda\lambda', \omega)\}, \quad (4.1.64)$$

где  $\Delta$  и  $\Gamma$  — эрмитовы матрицы. Диагональные элементы запаздывающей функции Грина с помощью (4.1.24), (4.1.63) и (4.1.64) можно представить в виде

$$G^r(\lambda, \omega) \simeq -\frac{2\omega_\lambda i\hbar}{-\omega^2 + \omega_\lambda^2 + 2\omega_\lambda \Delta_\lambda(\omega) - 2i\omega_\lambda \Gamma_\lambda(\omega)}, \quad (4.1.65)$$

где

$$\Delta_\lambda(\omega) \equiv \Delta(\lambda\lambda, \omega), \quad \Gamma_\lambda(\omega) \equiv \Gamma(\lambda\lambda, \omega).$$

Эта гриновская функция аналогична гриновской функции гармонического кристалла, если  $\omega_\lambda^2$  заменить на  $\tilde{\omega}_\lambda^2$ , согласно соотношению

$$\tilde{\omega}_\lambda^2 = \omega_\lambda^2 + 2\omega_\lambda(\Delta_\lambda(\omega) - i\Gamma_\lambda(\omega)). \quad (4.1.66)$$

В соответствии с обычным представлением о квазичастицах (см., например, книгу Киржница [209]), действительная и мнимая части полюса одночастичной функции Грина (4.1.65) определяют соответственно дисперсию и затухание возбуждений типа плоских волн (фононов). При условии медленного изменения  $\Delta_\lambda$  и  $\Gamma_\lambda$  в зависимости от частоты  $\omega$  дисперсия и затухание этих возбуждений соответственно равны  $\omega_\lambda + \Delta_\lambda(\omega_\lambda)$  (квазигармоническая частота) и  $\Gamma_\lambda(\omega_\lambda)$ .

В общем случае собственная энергия  $\Sigma$  содержит два вклада: 1) от теплового расширения и 2) от ангармонического взаимодействия между фононами. Учесть оба этих вклада можно, разложив решеточный потенциал по смещениям, вызванным напряжениями, и по колебательным смещениям. Детальные выражения для собственной энергии  $\Sigma$  были приведены в большом числе работ. Количественный анализ этих выражений требует сложных расчетов (см. [247, 267] и цитированные там работы). Для определения вклада в собственную энергию от теп-



лового расширения и ангармонизмов можно использовать данные спектроскопических исследований характерных фононных частот при высоких давлениях [247].

В отличие от вклада в собственную энергию от теплового расширения ангармонический вклад сильно зависит от  $\omega$ . Частотная зависимость этого последнего вклада иллюстрируется рис. 4.3, на котором представлена действительная и мнимая части вклада в собственную энергию от ангармонизмов для поперечной оптической моды в КВг при  $k \approx 0$ . Эти результаты были получены при учете ангармонизмов третьей и четвертой степени вплоть до второго порядка теории возмущений (в отсутствие первого слагаемого в правой части (4.1.3)). Эффекты ангармоничности, конечно же, влияют и на диэлектрическую проницаемость. Например, для ионного кристалла со структурой каменной соли учет ангармоничности приводит к необходимости замены в (1.5.82) квадрата гармонической длинноволновой поперечной частоты  $\omega_T^2$  на (см. (4.1.66))

$$\tilde{\omega}_T^2 = \omega_T^2 + 2\omega_T(A(\Theta T, \omega) - i\Gamma(\Theta T, \omega)), \quad (4.1.67)$$

где индекс  $T$  означает принадлежность к поперечной оптической ветви. В результате в мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega)$  появляется широкий пик с центром при  $\omega_T + \Delta(\Theta T, \omega_T)$  (рис. 4.4), тогда как в чисто гармоническом случае  $\delta$ -функциональный пик при  $\omega_T$ .

Представленная выше техника использовалась для изучения многих физических явлений, таких, как ИК и комбинационное рассеяние, а также рассеяние нейтронов (см. [30] и цитированные там работы). Она применялась, в частности, и для описания структурных фазовых переходов<sup>1)</sup>, обусловленных смягчением определенной фононной колебательной моды, в ряде сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических кристаллов [102, 104, 74]. Например, диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрического кристалла выше точки перехода зависит от температуры по закону Кюри:

$$\epsilon = c/(T - T_c); \quad (4.1.68)$$

здесь  $T_c$  — температура перехода, а  $c$  — некоторая постоянная. Рассматриваемая мода является длинноволновой поперечной оптической

<sup>1)</sup> Для читателя, интересующегося общей картиной структурных фазовых переходов (как теоретическими, так и экспериментальными исследованиями), представляют большой интерес обзоры Каули [103], Брюса [73] и Брюса и Каули [75].

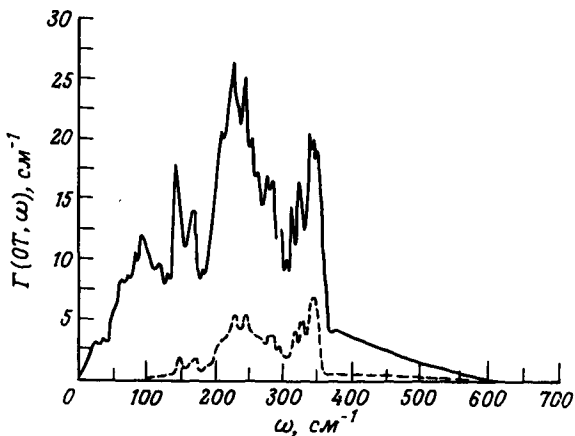
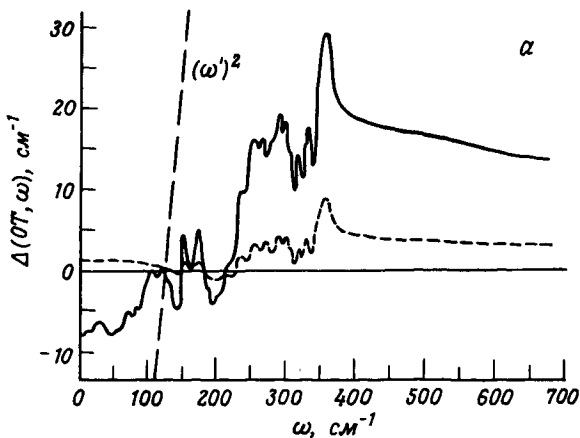


Рис. 4.3. Данные расчетов частотной зависимости ангармонического вклада в собственную энергию для длинноволновых поперечных оптических мод в KBr при 5 К (штриховая кривая и при 300 К (сплошная кривая): а)  $\Delta(0T, \omega)$ , б)  $\Gamma(0T, \omega)$ . На рисунке а пересечение с линией

$$\omega'^2 = \left( \frac{\omega^2 - [\omega_T^2 - 2\omega_T \Delta^E(0T)]}{2\omega_T} \right)_{290 \text{ К}}$$

( $\omega_T$  — частота длинноволновой поперечной оптической моды в гармоническом приближении,  $\Delta^E(0T)$  — вклад в действительную часть собственной энергии из-за теплового расширения) дает частоту перенормированной длинноволновой поперечной оптической моды при 290 К. (Согласно [247].)

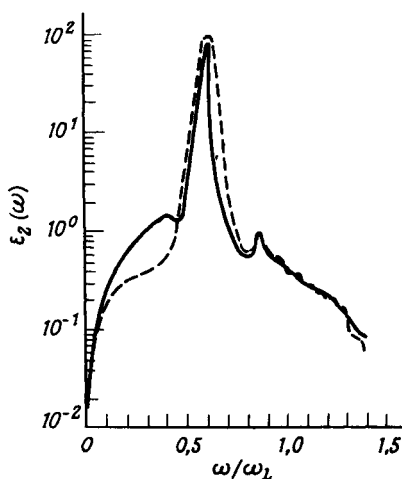


Рис. 4.4. График теоретической (сплошная кривая) и экспериментальной (штриховая кривая) частотных зависимостей мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2(\omega)$  для NaCl при  $T = 300$  К.  $\omega_L$  — максимальная частота кристалла. (Согласно [267]; экспериментальные данные из работ [151, 153].)

модой со следующей температурной зависимостью выше  $T_c$ :

$$\tilde{\omega}_1^2 = A(T - T_c), \quad (4.1.69)$$

где  $A$  — постоянная. Эту зависимость можно понять, если проанализировать уравнение (4.1.67). При высоких температурах вклад в собственную энергию как от теплового расширения, так и от ангармонизмов пропорционален  $T$ , т.е.  $2\omega_\lambda \Delta_\lambda(\omega)$  можно представить в виде  $AT$ . Если квадрат частоты строго гармонических колебаний  $\omega_\lambda^2$  отрицателен, то его можно записать как  $-AT_c$ , после чего (4.1.67) становится идентичным (4.1.69). Такой подход к описанию фазовых переходов обладает тем недостатком, что при появлении мнимых частот гармоническое приближение отвечает неустойчивому равновесному состоянию кристалла и при этом разложение в ряд теории возмущений в принципе невозможно [154].

В заключение этого раздела упомянем работы, к которым хотелось бы привлечь внимание читателей: о методах уравнений движения и технике функциональных производных для изучения эффектов ангармоничности [30]; о диаграммной технике для ангармонических

кристаллов в сильном электромагнитном поле [ 56]; о давно стоящей проблеме двухфононных связанных состояний [ 207]; об ангармоническом движении изолированных дефектов в кристаллах [ 255]; о проблеме ангармонических неупорядоченных кристаллов [ 89, 115] и о новом типе точных периодических решений, найденных для испытывающих структурный фазовый переход решеток [ 44].

#### 4.1.2. Второй звук и диффузионная теплопроводность

Слабоангармонический кристалл можно рассматривать как слабозаимодействующий газ фононов, где имеют место процессы рассеяния и затухания фононов. Для фонона с частотой  $\omega_\lambda$  эти процессы приводят к сдвигу частоты  $\Delta_\lambda$  и затуханию  $\Gamma_\lambda$  (см. разд. 4.1.1). Среднее время жизни фонона, которое нам понадобится в дальнейшем, представляет собой обратную величину усредненной константы затухания  $\Gamma_\lambda$ .

В случае внешнего возмущения с частотой  $\omega$ , действующего на кристалл, можно выделить два следующих частотных режима.

$$\omega\tau \gg 1 \quad - \text{ бесстолкновительный режим,} \quad (4.1.70)$$

который иногда называют также режимом нулевого звука, и

$$\omega\tau \ll 1 \quad - \text{ режим сильных столкновений,} \quad (4.1.71)$$

или, как его также называют, гидродинамический режим. Условие (4.1.70) обычно выполняется при рассеянии нейтронов и в высокочастотных ультразвуковых экспериментах, условие (4.1.71) выполняется в экспериментах по теплопроводности.

В гидродинамическом режиме существуют два различных типа процессов релаксации, обуславливающих установление теплового равновесия после приложения внешнего возмущения: 1) релаксация к состоянию локального теплового равновесия благодаря нормальным процессам (см. замечания после уравнения (1.3.76)), за которой следует 2) релаксация к полному тепловому равновесию благодаря процессам переброса. Существование состояния локального теплового равновесия дает возможность описать систему с помощью гидродинамических уравнений. Этот подход предполагает, что все моды, кроме гидродинамических (т.е. кроме коллективных мод с медленной пространственной и временной вариацией), усредняются в рассматриваемом интервале времени. В качестве примера гидродинамических мод можно привести распространение гидродинамических волн (сла-

боперенормированных фононов) и тепловую функцию, представляющую собой изменение числа фононов в единице объема (плотность фононов).

Тепловая диффузия — основной тип теплопроводности в диэлектрических кристаллах. Существует, однако, особый тип теплопроводности в узком температурном интервале — второй звук. Это явление представляет собой возмущение плотности фононов волнового типа и может рассматриваться как обычный звук (первый звук) в газе фононов. Условия его существования следующие: 1) достаточно сильные для установления локального теплового равновесия нормальные процессы и 2) отсутствие процессов, нарушающих сохранение квазиимпульса. Отметим, что в отсутствие процессов переброса энергия и квазиимпульс сохраняются. В присутствии таких процессов энергия остается сохраняющейся величиной, в то время как квазиимпульс может изменяться. Помимо процессов переброса второй звук подавляется также дефектами кристалла, такими, как примеси и дислокации. Поэтому для исследования второго звука необходимы совершенные кристаллы и низкая температура (см. ниже).

Рассмотрение теплопроводности с точки зрения гидродинамики (в качестве обзоров см. [33, 34, 163]) основано на предположении о существовании функции  $n(\lambda, \mathbf{r}, t)$  где  $\lambda \equiv (\mathbf{k}, j)$ , описывающей волновой пакет фононов с поляризацией  $j$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ , который может быть локализован вблизи точки  $\mathbf{r}$  в области, меньшей, чем характерная длина волны внешнего возмущения. Временная зависимость  $n(\lambda, \mathbf{r}, t)$  определяется уравнением Больцмана — Пайерлса

$$\frac{\partial n}{\partial t} + v_\lambda \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} = C[n], \quad (4.1.72)$$

где

$$v_\lambda \equiv v_j(\mathbf{k}) = \frac{\partial \omega_j(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (4.1.73)$$

обозначает групповую скорость. Оператор столкновений  $C = C_N + C_R$ , где  $C_R = C_I + C_B + C_U$ , описывает нормальные процессы ( $C_N$ ), процессы переброса  $C_U$  и рассеяние на дефектах  $C_I$  и границах  $C_B$  кристалла. Резистивная часть  $C_R$  определяется процессами, не сохраняющими квазиимпульс.

Определим следующие величины:

$$E(\mathbf{r}, t) = V^{-1} \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda n(\lambda, \mathbf{r}, t), \quad (4.1.74)$$

$$S_a(\mathbf{r}, t) = V^{-1} \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda (v_\lambda)_a n(\lambda, \mathbf{r}, t), \quad (4.1.75)$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}t) = V^{-1} \sum_{\lambda} \hbar \lambda_{\alpha} n(\lambda, \mathbf{r}t) \quad (\lambda_{\alpha} \equiv k_{\alpha}), \quad (4.1.76)$$

$$T_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}t) = V^{-1} \sum_{\lambda} \hbar \lambda_{\alpha} (\mathbf{v}_{\lambda})_{\alpha'} n(\lambda, \mathbf{r}t); \quad (4.1.77)$$

их можно рассматривать как плотности энергии, потока энергии, импульса и потока импульса ( $V$  — объем кристалла). Умножая уравнение (4.1.72) на  $\hbar \omega_{\lambda}$  и  $\hbar \lambda_{\alpha}$  соответственно и суммируя по  $\lambda$ , получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} E + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{S} = 0, \quad (4.1.78)$$

$$\frac{\partial P_{\alpha}}{\partial t} + \sum_{\alpha'} \frac{\partial T_{\alpha\alpha'}}{\partial r_{\alpha'}} = \sum_{\lambda} \hbar \lambda_{\alpha} C_R[n]. \quad (4.1.79)$$

При написании этих уравнений мы учитывали, что в (4.1.78) член  $\sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} C[n]$  обращается в нуль вследствие закона сохранения энергии и что в правую часть (4.1.79) дают вклад лишь квазиимпульс и процессы, нарушающие закон сохранения квазиимпульса.

Чтобы получить из (4.1.78) и (4.1.79) гидродинамические уравнения, необходимо решить (4.1.72), что является трудной задачей. Используем для простоты так называемое приближение времени релаксации для  $C$  [381]. Чтобы сделать это приближение более реалистичным, отметим, что в случае  $C_R = 0$  энергия и квазиимпульс — сохраняющиеся величины, т.е. при полном тепловом равновесии при  $C_R = 0$  функция распределения выглядит следующим образом:

$$n(\lambda) = \{\exp[\beta \hbar(\omega_{\lambda} - \mathbf{u}\mathbf{k})] - 1\}^{-1}, \quad (4.1.80)$$

где  $\mathbf{u}$  имеет смысл скорости дрейфа газа фононов. Можно полагать, что при  $C_R = 0$  для решения (4.1.72) возможна аппроксимация с помощью выражения "дрейфующего" локального равновесия

$$n_{LE}^d(\lambda, \mathbf{r}t) = \{\exp[\beta(\mathbf{r}t) \hbar(\omega_{\lambda} - \mathbf{u}(\mathbf{r}t) \mathbf{k})] - 1\}^{-1}, \quad (4.1.81)$$

где  $\beta(\mathbf{r}t)$  и  $\mathbf{u}(\mathbf{r}t)$  обозначают соответственно обратную температуру и скорость дрейфа, которые, как предполагается, медленно меняются в пространстве и времени.

Член  $C_R \neq 0$  нарушает дрейф фононов. Поэтому для  $C_R \neq 0$  функция распределения для полного теплового равновесия определяется выражением (4.1.80) с  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$  (см. (1.4.50)), а для локального теплового равновесия — выражением (4.1.81) с  $\mathbf{u}(\mathbf{r}t) = \mathbf{0}$ :

$$n_{LE}(\lambda, \mathbf{r}t) = \{\exp[\beta(\mathbf{r}t) \hbar \omega_{\lambda}] - 1\}^{-1}. \quad (4.1.82)$$

Это подразумевает следующее выражения для  $C$ :

$$C[n] = -\frac{n - n_{LE}^d}{\tau_N(\lambda)} - \frac{n - n_{LE}}{\tau_R(\lambda)}. \quad (4.1.83)$$

А это означает, что нормальные процессы стремятся вернуть неравновесное состояние к "дрейфующему" состоянию локального равновесия за характерное время  $\tau_N$ , а резистивные процессы возвращают его к локальному равновесию за характерное время  $\tau_R$ . Отметим, что при  $C_R \geq C_U$  первый член в правой части (4.1.83) можно опустить. В этом случае во всех последующих выражениях надо положить  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ .

Теперь предположим, что  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  и  $\delta\beta(\mathbf{r}t)$  (отклонение  $\beta(\mathbf{r}t)$  от равновесного значения  $\beta_0$ ) малы, и линеаризуем  $n_{LE}$  и  $n_{LE}^d$ :

$$n_{LE}(\lambda, \mathbf{r}t) \approx n^0(\lambda) - m(\lambda) \omega_\lambda \delta\beta(\mathbf{r}t) / \beta_0, \quad (4.1.84)$$

$$n_{LE}^d(\lambda, \mathbf{r}t) \approx n^0(\lambda) - m(\lambda) [\omega_\lambda \delta\beta(\mathbf{r}t) / \beta_0 - \mathbf{u}(\mathbf{r}t) \mathbf{k}]. \quad (4.1.85)$$

Здесь  $n^0(\lambda)$  обозначает равновесную функцию распределения, которая определяется выражением (4.1.80), с  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ ,  $\beta = \beta_0$  и

$$m(\lambda) = -dn^0(\lambda)/d\omega_\lambda = -\beta_0 n^0(\lambda) (n^0(\lambda) + 1). \quad (4.1.86)$$

Кроме того, запишем

$$n(\lambda, \mathbf{r}t) = n^0(\lambda) + m(\lambda) g(\lambda, \mathbf{r}t). \quad (4.1.87)$$

Подставив (4.1.84) в (4.1.87) и в (4.1.72) и взяв  $C$  из (4.1.83), получим уравнение, определяющее поведение неизвестной функции  $g$  в следующем виде:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_\lambda \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \tau^{-1} \right] g = -\frac{\omega_\lambda}{\tau} \frac{\delta\beta}{\beta_0} + \frac{1}{\tau_N} \mathbf{u} \mathbf{k}, \quad (4.1.88)$$

где

$$\tau^{-1}(\lambda) = \tau_N^{-1}(\lambda) + \tau_R^{-1}(\lambda). \quad (4.1.89)$$

Переходя к фурье-образам всех величин, согласно (П2.9), получаем из (4.1.88)

$$\begin{aligned} g(\lambda, \mathbf{q}\omega) &= [-i\omega - i\mathbf{q}\mathbf{v}_\lambda + \tau^{-1}(\lambda)]^{-1} \times \\ &\times \left[ \frac{-\omega_\lambda}{\tau(\lambda)} \frac{\delta\beta(\mathbf{q}\omega)}{\beta_0} + \frac{1}{\tau_N(\lambda)} \mathbf{u}(\mathbf{q}\omega) \mathbf{k} \right] \approx \\ &\approx [1 + i\omega\tau - i\mathbf{v}_\lambda \mathbf{q}\tau + \dots] \left[ -\omega_\lambda \frac{\delta\beta}{\beta_0} + \frac{\tau}{\tau_N} \mathbf{u} \mathbf{k} \right]. \end{aligned} \quad (4.1.90)$$

Последняя строчка уравнения (4.1.90) подразумевает выполнение условий  $\omega t \ll 1$  и  $v_\lambda q t \ll 1$ , т.е. предполагается, что функция распределения медленно изменяется в пространстве и времени.

Функция распределения (4.1.90) содержит две неизвестные величины  $\delta\beta$  и  $u$ , которые должны быть определены таким образом, чтобы они удовлетворяли (4.1.78) и (4.1.79). Для  $C_R \geq C_N$  необходимо выполнение лишь соотношения (4.1.78), поскольку в этом случае  $u = 0$ . Чтобы получить гидродинамические уравнения для  $\delta\beta$  и  $u$ , подставим (4.1.84), (4.1.86) и (4.1.87) в (4.1.74), а далее в (4.1.77) и (4.1.83) и воспользуемся соотношениями (4.1.78), (4.1.79) и (4.1.90).

Пренебрежем сначала всеми членами, пропорциональными  $\tau$ , и предположим, что  $\tau = \tau_N$ , т.е. что резистивные процессы рассеяния отсутствуют. Тогда для кристалла с центром инверсии получим следующие гидродинамические уравнения:

$$i\omega \langle \omega_\lambda^2 \rangle \delta\beta / \beta_0 + i \sum_{\alpha\alpha'} q_\alpha u_{\alpha'} \langle \omega_\lambda(\mathbf{v}_\lambda)_\alpha k_{\alpha'} \rangle = 0, \quad (4.1.91)$$

$$i \sum_{\alpha'} q_{\alpha'} \langle \omega_\lambda(\mathbf{v}_\lambda)_{\alpha'} k_x \rangle \delta\beta / \beta_0 + i\omega \sum_{\alpha'} u_{\alpha'} \langle k_x k_{\alpha'} \rangle = 0, \quad (4.1.92)$$

где мы использовали сокращенное обозначение

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{V} \sum_\lambda g(\lambda) \dots \quad (4.1.93)$$

Уравнения (4.1.91) и (4.1.92) имеют нетривиальные решения для  $\delta\beta$  и  $u_\alpha$  при условии, что определитель равен нулю. Это условие для кубического кристалла дает

$$\omega^2 = q^2 \frac{\langle \omega_\lambda \mathbf{v}_\lambda \mathbf{k} \rangle^2}{3 \langle k^2 \rangle \langle \omega_\lambda^2 \rangle} \equiv c_{II}^2 q^2. \quad (4.1.94)$$

Данное уравнение представляет собой дисперсионное соотношение для незатухающей волны второго звука. Аппроксимируя фононный спектр моделью Дебая,  $\omega_\lambda = c_j |\mathbf{k}|$  (см. (1.4.34)), и заменяя суммирование по бриллюэновской зоне интегрированием (с конечным верхним пределом, так как мы рассматриваем только температуры, которые гораздо ниже температуры Дебая), получаем [371]

$$c_{II}^2 = \frac{1}{3} \left( \sum_j c_j^{-3} \right) / \left( \sum_j c_j^{-5} \right). \quad (4.1.95)$$

Теперь учтем вклады порядка  $\tau$  и вклады от резистивного рассеяния. Так, для кубического кристалла с центром инверсии получаем



гидродинамические уравнения

$$\begin{aligned}
 & (\delta\beta/\beta_0) \left[ i\omega \langle \omega_\lambda^2 \rangle - \frac{1}{3} \langle \omega_\lambda^2 v_\lambda^2 \tau \rangle \right] + \\
 & + \frac{1}{3} (\mathbf{qu}) [i \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda (1 - \gamma) \rangle - \omega \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda \tau (1 - \gamma) \rangle] = 0, \quad (4.1.96)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (\delta\beta/\beta_0) [-iq_\alpha \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda (1 - \gamma) \rangle + \omega q_\alpha \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda \tau \rangle] + \\
 & + u_\alpha [-i\omega \langle k^2 \rangle + q^2 B + \langle k^2 (1 - \gamma) \tau_R^{-1} \rangle + \\
 & + i\omega \langle k^2 (1 - \gamma) \gamma \rangle + q_\alpha \mathbf{qu} A] = 0, \quad (4.1.97)
 \end{aligned}$$

где

$$A = \frac{1}{5} [3 \langle (\mathbf{kv}_\lambda)^2 (1 - \gamma) \tau \rangle - \langle k^2 v_\lambda^2 (1 - \gamma) \tau \rangle], \quad (4.1.98)$$

$$B = \frac{1}{5} [2 \langle k^2 v^2 (1 - \gamma) \tau \rangle - \langle (\mathbf{kv})^2 (1 - \gamma) \tau \rangle], \quad (4.1.99)$$

$$\gamma = \tau/\tau_R = 1 - \tau/\tau_N. \quad (4.1.100)$$

При выводе (4.1.96) и (4.1.97) мы пренебрегали вкладами порядка  $\tau$  в  $E$  и  $P_\alpha$ , чтобы полученный результат находился в согласии с детальным теоретическим анализом [33].

Допустим, что процессы нормального рассеяния по-прежнему существенно более часты, чем резистивные, т.е.  $\tau_N \ll \tau_R$  и  $\tau \approx \tau_N$ . Тогда условие равенства нулю определителя уравнений (4.1.96) и (4.1.97) запишется в виде

$$\omega^2 + i\omega \left[ \overline{\tau_R^{-1}} + q^2 c_{II}^2 \bar{\tau}_N \right] - q^2 c_{II}^2 \approx 0, \quad (4.1.101)$$

где

$$\overline{\tau_R^{-1}} = \langle k^2 \tau_R^{-1} \rangle / \langle k^2 \rangle, \quad (4.1.102)$$

$$\begin{aligned}
 \bar{\tau}_N = & \langle \omega_\lambda^2 v_\lambda^2 \tau_N \rangle \langle k^2 \rangle / \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda \rangle^2 + \\
 & + \frac{1}{5} [\langle k^2 v_\lambda^2 \tau_N \rangle + 2 \langle (\mathbf{kv}_\lambda)^2 \tau_N \rangle] \langle \omega_\lambda^2 \rangle / \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda \rangle^2 - \\
 & - 2 \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda \tau_N \rangle / \langle \omega_\lambda \mathbf{kv}_\lambda \rangle. \quad (4.1.103)
 \end{aligned}$$

Из (4.1.101) получаем дисперсионное соотношение

$$\omega \approx \pm c_{II} q \left[ 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{\overline{\tau_R^{-1}}}{q c_{II}} + \bar{\tau}_N q c_{II} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{i}{2} \left[ \overline{\tau_R^{-1}} + q^2 c_{II}^2 \bar{\tau}_N \right]. \quad (4.1.104)$$

Видно, что затухание второго звука обусловлено двумя причинами: нормальным и резистивным рассеянием. Затухание будет слабым, ес-

ли 1) преобладают нормальные процессы

$$\omega \bar{\tau}_N \ll 1, \quad (4.1.105)$$

и 2) резистивные процессы редки

$$\omega \bar{\tau}_R \equiv \omega (\bar{\tau}_R^{-1})^{-1} \gg 1. \quad (4.1.106)$$

Из (4.1.105) и (4.1.106) получаем условие для "окна" второго звука

$$\omega \bar{\tau}_N \ll 1 \ll \omega \bar{\tau}_R. \quad (4.1.107)$$

Отметим, что при низких температурах среднее время затухания ведет себя как (см., например, [33])

$$\bar{\tau}_N \approx A_N T^{-5}, \quad (4.1.108)$$

$$\bar{\tau}_R^{-1} \approx A_B/L + A_I T^4 + A_U T^5 \exp(-\alpha \hbar \omega_D / kT) \quad (\alpha \approx 1/2). \quad (4.1.109)$$

Здесь  $L$  – характерная длина образца, а индексы имеют тот же смысл, что и в тексте после уравнения (4.1.73),  $\alpha$  – число порядка единиц. Выполнение условий (4.1.107) требует больших величин  $L$ , малых  $A_I$  и достаточно малых  $A_N$ , чтобы нормальные процессы по-прежнему были эффективны при температуре  $T$ , когда резистивными процессами можно пренебречь. Из (4.1.109) видно, что при низких температурах процессы переброса экспоненциально редки (это следует из (1.3.76), (1.3.54) и (1.4.50)).

Однако, если  $\bar{\tau}_R^{-1} / q c_{II} \gg 1$ , т.е. выполняется неравенство, обратное (4.1.106), находим из (4.1.101), что

$$\omega \approx -iq^2 c_{II} \bar{\tau}_R. \quad (4.1.110)$$

Это соответствует диффузионной теплопроводности, а не "волновому" распространению тепла (за более подробной информацией о диффузионной теплопроводности мы отсылаем читателя к книге Бека [33] и цитируемой в ней литературе; см также ПЗ.4).

С помощью экспериментов, в которых использовались тепловые импульсы, второй звук впервые был обнаружен в  ${}^4\text{He}$  [3]; впоследствии он наблюдался также в обычных кристаллах, таких, как  $\text{Na F}$  [190, 280] и  $\text{Bi}$  [278]. Недавно второй звук в  $\text{Na F}$  был исследован более прямыми методами – с помощью вынужденного теплового рассеяния света [307].

По-видимому, второй звук – нормальное низкотемпературное явление, если кристалл достаточно совершенный. Он имеет место не только в газе акустических фононов, но и в газе оптических

фононов. Последняя ситуация, вероятно, реализуется в кристаллах перовскита, где мягкая оптическая мода приводит к структурному фазовому переходу. Когда частота мягкой моды становится малой, соответствующее смещение можно рассматривать как гидродинамическую моду [ 339].

Теплопроводность в диэлектрических кристаллах можно описать в терминах двух "взаимодействующих жидкостей": упругой деформации (поля упругих смещений) и газа тепловых фононов (плотности фононов) (в качестве обзора см. работу Энца [ 133]). Благодаря этому взаимодействию газ фононов ослабляет звуковую волну, а деформация воздействует на фононный газ (путем изменения силовых постоянных, а значит, и колебательных частот). При низких температурах эта связь слаба. Следовательно, второй звук можно определить как коллективные возбуждения лишь газа фононов. При структурных фазовых переходах вблизи критической температуры необходимо учитывать связь между параметром порядка (смещение, связанное с мягкой модой) и газом фононов [ 372].

Отметим, что весьма эффективен для исследования теплопроводности в кристаллах метод функций Грина. Оказывается, что спектральная плотность имеет добавочный низкочастотный резонанс (соответственно функция Грина имеет дополнительный полюс), отвечающий второму звуку или тепловой диффузии (см. [ 33, 34] и цитируемую там литературу). Кроме того, для исследования второго звука использовался метод молекулярной динамики [ 339].

#### **4.2. Сильноангармонические кристаллы в самосогласованном гармоническом приближении**

Традиционная теория динамики решетки основана на предположении о малой амплитуде колебаний атомов около их равновесных положений. Отношение этой амплитуды к межатомному расстоянию используется в качестве малого параметра ряда теории возмущений. Расчеты для кристаллов инертных газов [ 416] показывают, однако, что для He такое разложение в ряд теории возмущений невозможно ни при каких температурах, а для других кристаллов инертных газов оно медленно сходится вблизи точки плавления. Например, для Kг гармоническое приближение хорошо выполняется при  $T = 0$  К, но при температуре выше одной трети температуры плавления, когда амплитуда колебаний достигает примерно 10% от межатомного

расстояния, теория возмущений отказывает, если удерживается лишь конечное число ангармонических членов.

В кристаллах He благодаря малой атомной массе амплитуда нулевых колебаний составляет около 30% от межатомного расстояния. Влияние кинетической энергии нулевых колебаний при этом настолько велико, что постоянная решетки для кристаллов He оказывается больше, чем расстояние до точки максимума парного межатомного потенциала, представленного на рис. 4.5. Таким образом, в случае He гармоническое приближение дает мнимые частоты, и ряд теории возмущений не существует. В случае твердого молекулярного водорода возникает похожая, но не столь резко выраженная ситуация. Вещества, поведение которых определяется в основном квантово-механическими эффектами, такими, как нулевые колебания, обычно называются квантовыми твердыми телами или квантовыми кристаллами (твердые  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ).

Сильные ангармонические эффекты встречаются также в системах со структурными фазовыми переходами, в частности в сегнетоэлектрических материалах. В таких системах некоторые моды вблизи фазовых переходов, рассчитанные в гармоническом приближении, также оказываются мнимыми, так что ангармонические эффекты невозможно учесть с помощью теории возмущений.

Более того, некоторые виды примесей в кристаллах, например, Li в KCl, также представляют собой сильно ангармонические системы.

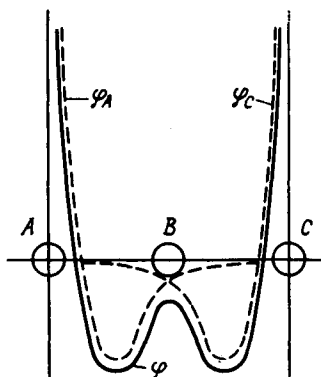


Рис. 4.5. Схематическая картина потенциала для одномерной модели сильно ангармонической системы.  $\varphi_A$  ( $\varphi_C$ ) — потенциал атома A (C).  $\varphi = \varphi_A + \varphi_C$  — потенциал, в котором движется атом B.

Для всех рассмотренных выше систем гармоническая теория или низшие порядки теории возмущений не дают адекватного описания. Следовательно, для описания систем с сильными ангармонизмами — ангармонических твердых тел — необходимы другие подходы. Среди них основную роль играет самосогласованное гармоническое приближение. Это приближение и его обобщения могут быть получены различными методами (см. работы [180, 210, 417] и цитированную там литературу). Мы будем следовать ниже подходу Плакиды и Сиклоса [303] и Такено [375] (в качестве обзора см. [304], который основан на методе временных функций Грина.

В случае сильноангармонического твердого тела представим мгновенное положение  $R(l)$   $l$ -го атома в виде (см. (1.2.1))

$$R(l) = \langle R(l) \rangle + u(l) \equiv r(l) + u(l). \quad (4.2.1)$$

Здесь  $\langle \dots \rangle$  обозначает температурное усреднение, определенное уравнением (4.1.18),  $r(l)$  — среднее или равновесное положение  $l$ -го атома, а  $u(l)$  — смещение  $l$ -го атома из его равновесного положения. Отметим, что величины  $r(l)$  не совпадают с равновесными положениями, определенными из условия минимума потенциальной энергии (см. разд. 4.1.2). Для набора положений атомов  $\{r(l)\}$  свободная энергия имеет минимум (см. ниже).

При разложении потенциальной энергии  $\Phi$  по степеням смещений (см. (1.2.2)) гамильтониан ангармонической колебательной системы принимает вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_x \frac{p^2(x)}{M(x)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x_1 x_2 \dots x_n) u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n) \left. \vphantom{\sum_{n=1}^{\infty}} \right\} \quad (4.2.2)$$

+ Постоянные члены.

Здесь  $u(x)$ ,  $p(x)$  и  $M(x)$  обозначают соответственно смещение  $u_\alpha(l)$ , импульс  $p_\alpha(l)$  и массу  $M(l)$   $l$ -го атома, а

$$\Phi(x_1 x_2 \dots x_n) = [V(x_1) V(x_2) \dots V(x_n) \Phi]_0 \quad (4.2.3)$$

представляет собой силовую постоянную  $n$ -го порядка, индекс 0 означает, что выражение в скобках рассчитывается при равновесных положениях атомов  $\{r(l)\}$ .

Чтобы получить уравнение движения для зависящей от времени гриновской функции (см. (4.1.9))

$$G^{r,a}(xx', t) = \langle\langle u(xt); u(x'0) \rangle\rangle^{r,a}, \quad (4.2.4)$$

будем использовать (2.1.23) (заменяв  $H$  на  $\mathcal{H}$ ) и уравнения

$$[u(x), \mathcal{H}] = i\hbar p(x)/M(x), \quad (4.2.5)$$

$$[p(x), \mathcal{H}] = -i\hbar \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x x_1 x_2 \dots x_n) u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n), \quad (4.2.6)$$

которые были получены из (4.2.2) и (2.1.26) при учете того, что силовые постоянные (4.2.3) являются симметричными функциями  $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_n$ . Таким образом, находим

$$-M(x) \frac{d^2}{dt^2} G(x x', t) = \delta(t) \delta_{x x'} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \times \\ \times \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x x_1 x_2 \dots x_n) \langle\langle u(x_1 t) u(x_2 t) \dots u(x_n t); u(x' 0) \rangle\rangle, \quad (4.2.7)$$

где  $\delta_{x x'} \equiv \delta_{ll'} \delta_{\alpha \alpha'}$  и опущены индексы  $r$ , а в функциях Грина. Производя фурье-преобразование (см. (2.1.17)) этого уравнения, получаем

$$M(x) \omega^2 G(x x', \omega) = \delta_{x x'} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \times \\ \times \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x x_1 x_2 \dots x_n) \langle\langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n); u(x') \rangle\rangle_{\omega}. \quad (4.2.8)$$

Если оставить только член с  $n = 1$ , (4.2.8) совпадает с уравнением (2.1.28), которое описывает колебания решетки в гармоническом приближении.

Руководствуясь теоремой Вика (см. разд. 4.1.1), мы используем здесь следующее приближенное расщепление для функций Грина в правой части уравнения (4.2.8) [375]:

$$\left. \begin{aligned} &\langle\langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n); u(x') \rangle\rangle_{\omega} = \\ &= \sum_{i=1}^n \left\langle \prod_{j(\neq i)} u(x_j) \right\rangle \langle\langle u(x_i); u(x') \rangle\rangle_{\omega} + \\ &+ \sum_{i < j} \left\langle \prod_{k(\neq ij)} u(x_k) \right\rangle \langle\langle u(x_i) u(x_j); u(x') \rangle\rangle_{\omega} + \\ &+ \sum_{i < j < k} \left\langle \prod_{l(\neq ijk)} u(x_l) \right\rangle \langle\langle u(x_i) (u(x_j) u(x_k)); u(x') \rangle\rangle_{\omega} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.2.9)$$

Подставляя это приближение в (4.2.8), получаем

$$M(x) \omega^2 G(xx', \omega) = \delta_{xx'} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \times \\ \times \sum_{x_1, x_2, \dots, x_n} \tilde{\Phi}(xx_1 x_2 \dots x_n) \langle\langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n); u(x') \rangle\rangle_{\omega},$$

где

$$\tilde{\Phi}(x_1 x_2 \dots x_n) = V(x_1) V(x_2) \dots V(x_n) \langle\Phi(\mathbf{R})\rangle. \quad (4.2.11)$$

Здесь

$$\langle\Phi(\mathbf{R})\rangle = \langle \exp \sum_x u(x) V(x) \rangle \Phi(\mathbf{r}) \quad (4.2.12)$$

( $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}(l)\}$ ,  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}(l)$ ) — "эффективный потенциал", связанный с "исходным" потенциалом  $\Phi(\mathbf{r})$ , а  $\tilde{\Phi}(x_1 x_2 \dots x_n)$  — "эффективные силовые постоянные". При получении уравнения (4.2.10) использовались следующие соотношения:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1, x_2, \dots, x_n} \Phi(x x_1 x_2 \dots x_n) \sum_{\substack{i_1 < i_2 < \dots < i_m \\ =1}}^n \left\langle \prod_{j(\neq i_1, i_2, \dots, i_m)} u(x_j) \right\rangle \times \\ \times \langle\langle u(x_{i_1}) u(x_{i_2}) \dots u(x_{i_m}); u(x') \rangle\rangle_{\omega} = \\ = (1/m!) \sum_{x_1' x_2' \dots x_m'} \tilde{\Phi}(x x_1' x_2' \dots x_m') \langle\langle u(x_1') u(x_2') \dots u(x_m'); u(x') \rangle\rangle_{\omega}. \quad (4.2.13)$$

Физический смысл эффективного потенциала (4.2.17) и эффективных силовых постоянных (4.2.16) можно понимать следующим образом. В ангармоническом твердом теле все атомы будут колебаться около средних положений с большой амплитудой так что атом может испытывать существенно ангармонические силы со стороны окружающих атомов. При расчете этих сил нельзя считать окружающие атомы жестко зафиксированными, поскольку силы зависят от характера движения окружающих атомов. Таким образом, колебание какого-либо отдельного атома определяется потенциалом, образованным всеми другими атомами, движение которых вызывает хаотическую тепловую модуляцию потенциала отдельного атома. Мы должны требовать, чтобы движения всех атомов были эквивалентными и самосогласованными. Следовательно, в ангармонических твердых телах движение атомов определяется эффективными потенциалами или эффективными силовыми постоянными, а не исходными потенциалами или исходными силовыми постоянными.

Если ряд в правой части уравнения (4.2.10) обрезать при  $n = 1$ , мы получим невзаимодействующие перенормированные гармонические фононы. Чтобы учесть процессы рассеяния перенормирован-

ных фононов, надо произвести обрезание при  $n > 1$ . Здесь мы ограничимся обрезанием при  $n = 1$ . Согласно (4.2.10), получаем в этом приближении

$$M(x) \omega^2 G(xx', \omega) = \delta_{xx'} + \sum_{x_1} \tilde{\Phi}(xx_1) G(x_1 x', \omega), \quad (4.2.14)$$

где, как следует из (4.2.13),

$$\tilde{\Phi}(xx') = \Phi(xx') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1, x_2, \dots, x_n} \Phi(xx' x_1 x_2 \dots x_n) \langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n) \rangle. \quad (4.2.15)$$

Следовательно, в отличие от обычного гармонического приближения в перенормированном гармоническом приближении (4.2.14) силовые постоянные определяются термодинамическим усреднением вторых производных потенциала, а не равновесным значением вторых производных (которое определяется первым членом в правой части уравнения (4.2.15)).

В дальнейшем корреляционные функции в (4.2.15) аппроксимируются в соответствии с теоремой Вика (см. разд. 4.1.1) следующим образом

$$\begin{aligned} \langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n) \rangle &\approx (n-1) \langle u(x_1) u(x_2) \rangle \langle u(x_3) \dots u(x_n) \rangle \approx \\ &\approx (n-1)(n-3) \dots 1 \langle u(x_1) u(x_2) \rangle \dots \times \\ &\times \langle u(x_{n-1}) u(x_n) \rangle, \end{aligned} \quad (4.2.16)$$

где мы учли также симметрию силовых постоянных по отношению к замене индексов.

Подставляя (4.2.16) в (4.2.15), получаем

$$\tilde{\Phi}(xx') = V(x) V(x') \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{x_1, x_2} \langle u(x_1) u(x_2) \rangle V(x_1) V(x_2) \right\} \Phi(r). \quad (4.2.17)$$

Теперь ясным становится термин "самосогласованное гармоническое приближение" (СГП): функция Грина  $G$  определяется силовыми постоянными  $\tilde{\Phi}$  из (4.2.17), которые в свою очередь зависят от гриновских функций через корреляционные функции  $\langle u(x) u(x') \rangle$  (см. (2.1.22)). Практически самосогласование проводят, пытаясь угадать корреляционные функции, входящие в выражение (4.2.17). Таким образом находят силовые постоянные, которые при подстановке в (4.2.14) позволяют вычислить  $G$ , что в свою очередь дает возможность рассчитать корреляционные функции, входящие в (2.1.22). Эта процедура повторяется до тех пор, пока не достигается сходимость.



Далее мы более подробно рассмотрим случай, когда  $\Phi(\mathbf{r})$  является суммой парных потенциалов (см. (1.4.45)), а именно

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \varphi(\mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(l')). \quad (4.2.18)$$

Подставляя это выражение в (4.2.17), получаем

$$\tilde{\Phi}(xx') = \nabla(x) \nabla(x') \tilde{\Phi}(\mathbf{r}), \quad (4.2.19)$$

где

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ll'} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(l')), \quad (4.2.20)$$

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(l')) = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} C_{\alpha\alpha'}^{ll'} \nabla_{\alpha}(l) \nabla_{\alpha'}(l') \right\} \varphi(\mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(l')). \quad (4.2.21)$$

Здесь  $C_{\alpha\alpha'}^{ll'}$  представляет собой матрицы  $3 \times 3$  корреляции смещений

$$C_{\alpha\alpha'}^{ll'} = \langle (u_{\alpha}(l) - u_{\alpha}(l')) (u_{\alpha'}(l) - u_{\alpha'}(l')) \rangle. \quad (4.2.22)$$

Чтобы сделать более понятным физический смысл уравнения (4.2.21), произведем фурье-преобразование парного потенциала:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (4.2.23)$$

$$\varphi(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (4.2.24)$$

Подставляя (4.2.23) в (4.2.21) и интегрируя по  $\mathbf{k}$ , с помощью (4.2.24) получаем

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(l')) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \varphi(\mathbf{k}) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle (\mathbf{k}(u(l) - u(l')))^2 \rangle \right\} \times \\ &\quad \times \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(l'))] = \\ &= \{(2\pi)^3 \det |C_{\alpha\alpha'}^{ll'}|^{-1/2} \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(l') + \mathbf{r}) \times \\ &\quad \times \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} r_{\alpha}(C^{-1}_{\alpha\alpha'}) r_{\alpha'} \right]. \end{aligned} \quad (4.2.25)$$

Согласно этому уравнению, движение атомов в СГП определяется эффективным парным потенциалом взаимодействия  $\tilde{\varphi}$ , который получается из исходного потенциала  $\varphi$  путем усреднения с гауссовским распределением для межатомных расстояний. Эффективный потенциал как функция межатомного расстояния является более гладким, чем исходный потенциал: его глубина меньше, а минимум отвечает большему расстоянию, чем в исходном потенциале. Поскольку ширина гауссовского распределе-

ния определяется корреляционной матрицей смещений, различие между потенциалами  $\tilde{\varphi}$  и  $\varphi$  особенно велико при высоких температурах, а также в случае большой энергии нулевых колебаний.

Для иллюстрации самосогласованного потенциала (4.2.25) рассмотрим взаимодействие ближайших соседей в одномерной цепочке с потенциалом Морса, взятом в качестве исходного. В этом случае получаем

$$C_{\alpha\alpha}^{u^{l+1}} = \delta_{\alpha\alpha} \langle (u(l) - u(l+1))^2 \rangle \equiv \delta_{\alpha\alpha} \overline{u^2(l)}, \quad (4.2.26)$$

где  $\overline{u^2(l)}$  — среднеквадратичное относительное смещение соседних атомов. Разлагая в ряд экспоненту в (4.2.21) и используя выражение (3.2.56) для потенциала Морса, получаем из (4.2.26) следующий эффективный парный потенциал:

$$\tilde{\varphi}(z) = D[e^{-2\gamma x_0 z} e^{2\gamma} - 2e^{-\gamma x_0 z} e^{\gamma/2}], \quad (4.2.27)$$

где  $\gamma = \gamma^2 \overline{u^2(l)}$ ,  $z = x/x_0 - 1$ , а  $D$ ,  $\gamma$  и  $x_0$  — параметры, характеризующие потенциал Морса. На рис. 4.6 показан потенциал  $\tilde{\varphi}(z)/D$  при  $\gamma x_0 = 6$  и различных значениях  $\gamma$ . Этот рисунок хорошо иллюстрирует вышеописанную тенденцию.

Трудности при рассмотрении динамики решетки твердого He заключаются не только в сильной ангармоничности, но также в необходимости учитывать коротковолновые корреляции, вызванные жесткостью межатомного потенциала. Как правило, любой реальный потенциал имеет довольно жесткую сердцевину. Например, потенциал Леннарда-Джонса (1.4.46) имеет бесконечно жесткое ядро. Согласно (4.2.25), эффективный парный потенциал определяется интегрированием исходного парного потенциала, умноженного на гауссовскую функцию. Появление этой функции подразумевает описание колебаний атомов с помощью волновых функций. Однако при рассмотрении твердых тел с потенциалом с жесткой сердцевиной такое описание не подходит, поскольку в этом случае волновые функции будут иметь такую форму, чтобы атомы в своем движении избегали этой сердцевины. Гауссовская функция не обрезает интегрирование в (4.2.25) достаточно эффективно, и поэтому для потенциала с жестким ядром вклад от малых расстояний является определяющим. Другими словами, гауссовская функция допускает проникновение атомов в область жесткого ядра их соседей, что нефизично. Были предложены различные методы введения коротковолновых корреляций для решения этой задачи (в качестве обзоров см. [164, 217]). Например, в подходе Мейс-

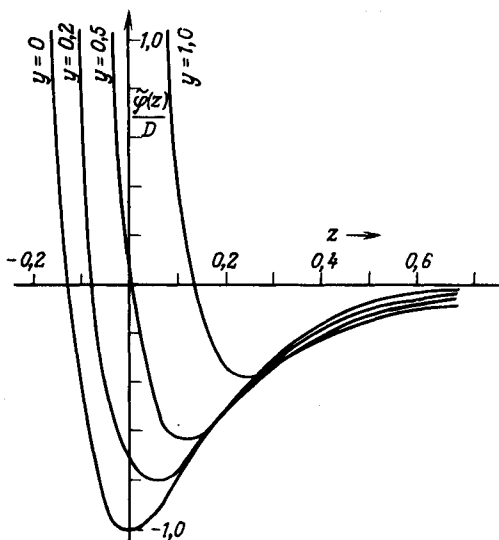


Рис. 4.6. Парный потенциал в самосогласованном гармоническом приближении для одномерной цепочки с потенциалом Морса в качестве исходного (см. текст). (Согласно [304].)

нера [262] эффективные силовые постоянные для гармонических колебаний определяются выражением типа (4.2.25), в которое, однако, включена коротковолновая корреляционная функция (см. работу [16] и ссылки в ней).

При исследовании динамики решетки сегнетоэлектриков возникают осложнения из-за дальнего действующего электростатического взаимодействия и из-за того, что потенциал взаимодействия между атомами неизвестен. Рассмотрение фазовых переходов в сегнетоэлектриках с помощью СГП изложено в работах Джиллиса и Кёлера [154, 155].

Прежде чем завершить рассмотрение самосогласованной теории фононов, получим некоторые соотношения, определяющие равновесные положения атомов  $r(x)$ , которые используются в этом разделе. Предположим, что кристалл подвергается воздействию некоторых внешних сил, приводящему к следующему дополнительному вкладу в гамильтониан:

$$H' = - \sum_x f(x) R(x), \quad (4.2.28)$$

где  $f(\mathbf{x}) \equiv f_\alpha(l)$  представляет собой  $\alpha$ -ю компоненту внешней силы, действующей на  $l$ -й атом. Равновесные положения  $r(\mathbf{x})$  определяются из условия отсутствия суммарной средней силы, действующей на данный атом в его равновесном положении, т.е.

$$\frac{d}{dt} \langle p(x) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\mathcal{H} + H', p(x)] \rangle = -\nabla(x) \langle \Phi(\mathbf{R}) \rangle + f(x) = 0. \quad (4.2.29)$$

В частности, при отсутствии внешних сил (4.2.29) дает условие равновесия

$$\nabla(x) \langle \Phi(\mathbf{R}) \rangle = 0. \quad (4.2.30)$$

Пусть теперь кристалл подвергается действию малой однородной деформации  $u_{\alpha\alpha'}$ , которая эквивалентна малому атомному смещению  $\delta r_\alpha(l) = \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'}(l)$ . Работа совершаемая при этом силами  $f(x)$ , равна

$$-\delta \langle H' \rangle = V \sum_{\alpha\alpha'} u_{\alpha\alpha'} \sigma_{\alpha\alpha'} = \sum_{l\alpha} f_\alpha(l) \delta r_\alpha(l) = \sum_{l\alpha\alpha'} f_\alpha(l) u_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'}(l), \quad (4.2.31)$$

где  $\sigma_{\alpha\alpha'}$  — тензор напряжений. Выбор величин  $u_{\alpha\alpha'}$  произвольный, из (4.2.31) с помощью (4.2.29) находим тензор напряжений

$$\sigma_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{V} \sum_l f_\alpha(l) r_{\alpha'}(l) = \frac{1}{V} \sum_l \nabla_\alpha(l) \langle \Phi(\mathbf{R}) \rangle r_{\alpha'}(l) \quad (4.2.32)$$

и внешнее гидростатическое давление  $p$

$$p = -\frac{1}{3} \sum_x \sigma_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{3V} \sum_x \nabla(x) \langle \Phi(\mathbf{R}) \rangle r(x). \quad (4.2.33)$$

Это уравнение можно использовать для расчета параметра решетки при фиксированном давлении или давлении при заданном параметре решетки. Отметим, что в случае твердого гелия необходимо учитывать внешнее давление.

Заметим, что для положений атомов  $r(\mathbf{x})$  свободная энергия имеет минимум. Функция распределения для кристалла в присутствии внешних сил  $f(\mathbf{x})$  имеет вид

$$Z = \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left[ \mathcal{H} - \sum_x f(x) R(x) \right] \right\} \quad (\beta = 1/kT), \quad (4.2.34)$$

а свободная энтальпия равна

$$G = -kT \ln Z. \quad (4.2.35)$$

Варьируя (4.2.35) по  $f(x)$ , находим

$$\frac{\partial G}{\partial f(x)} = -\langle R(x) \rangle \equiv -r(x). \quad (4.2.36)$$

Это уравнение определяет структуру кристалла для заданных сил и, следовательно, представляет собой условие равновесия. Зная  $G$ , можно определить свободную энергию  $F$  как функцию величин  $r(x)$ :

$$F(r(x), T) = G + \sum_x f(x') r(x') \quad (4.2.37)$$

при  $f(x) = f(r(x))$ . Варьируя (4.2.37) по  $r(x)$ , получаем

$$\frac{\partial F}{\partial r(x)} = \sum_{x'} \frac{\partial G}{\partial f(x')} \frac{\partial f(x')}{\partial r(x)} + \sum_{x'} \frac{\partial f(x')}{\partial r(x)} r(x') + f(x), \quad (4.2.38)$$

или, с учетом (4.2.36),

$$\frac{\partial F}{\partial r(x)} = f(x), \quad (4.2.39)$$

что является еще одной формой условия равновесия. Согласно (4.2.39), при отсутствии внешних сил  $F$  имеет минимальное значение для положений  $r(x)$  (за деталями мы отсылаем читателя к работе [239]).

В заключение этого раздела отметим некоторые последние работы, рассматривающие СГП и его применение. Шукла и др. [351] предложили аппроксимировать (в рамках СГП) функции фононных частот, например корреляционную функцию  $\langle u(x)u(x') \rangle$  — функциями от усредненных фононных частот (которые в свою очередь тоже зависят от  $\langle u(x)u(x') \rangle$ ). Эта методика может успешно использоваться для нахождения термодинамических величин [190]. Она не столь трудоемкая, как обычное СГП, поскольку в отличие от него не требует сложных расчетов фононных частот.

Сигуяма и Окамото [369] исследовали влияние внешней силы на динамику решетки на поверхности, а Нисиока и Ли [283] изучили сопротивление излому при напряжении в рамках СГП с помощью самосогласованной модели Эйнштейна независимых осцилляторов (аналогично подходу [259, 260]). Важно отметить, что эту модель можно использовать также и для исследования ангармонических кристаллов с дефектами решетки.

Войчак и др. [421] рассматривали флуктуации решеточной постоянной в ангармонических кристаллах (возникающие в результате хаоти-

ческого распределения положений решетки в данный момент) с помощью самосогласованной фононной теории [305], учитывающей также затухание фононов в рамках СГП.

### 4.3. Решеточные солитоны

#### 4.3.1. Некоторые общие характеристики солитонов

В случае ангармонического решеточного потенциала смещения атомов находятся из решения нелинейного уравнения движения. Рассматривая нелинейные эффекты с помощью теории возмущений, можно получить лишь один тип решений: пространственно протяженные бегущие волны. Такое рассмотрение упускает из виду другой важный тип решений: пространственно локализованные (подобные частице) бегущие волны большой амплитуды (уединенные волны или солитоны). Во время движения они сохраняют свою форму и в высокой степени (если не абсолютно точно) функционально независимы. Существование данных двух типов решений характерно для нелинейных уравнений, описывающих как дискретную, так и континуальную решеточные модели с дисперсией.

Исследования нелинейных решеток восходят к знаменитой работе Ферми, Пасты и Улама [138] по численному моделированию одномерных решеток с ангармонизмом третьего и четвертого порядков. Авторы ожидали обнаружить передачу запасенной в одной моде энергии всем остальным модам благодаря действию решеточного ангармонизма. Однако они получили неожиданный результат — отсутствие тенденции к термализации. Энергия, запасенная сначала в самой низкочастотной моде, перераспределилась лишь между небольшой группой других низкочастотных мод, а после 158 "линейных периодов" (одномерной решетки из 32 атомов) энергия почти полностью вновь перешла в начальную моду (рис. 4.7).

Под влиянием этого неожиданного результата Забуски и Крускал [431] обратились к численному исследованию уравнения Кортевега — де Фриза (КдФ) (см. ниже), которое приближенно описывает ангармонические колебания одномерной решетки в континуальном пределе. Используя периодические граничные условия и начальное косинусоидальное смещение атомов (и  $\dot{u}(x, 0) = 0$ ), они наблюдали удивительное поведение, представленное на рис. 4.8. Начальный косинус распался на ряд пиков, имеющих форму типа  $\text{sech}^2$ , для которых Забуски и Крускал предложили использовать термин "солитон". Солитоны сталкиваются и проходят друг через друга без изменения формы и ско-

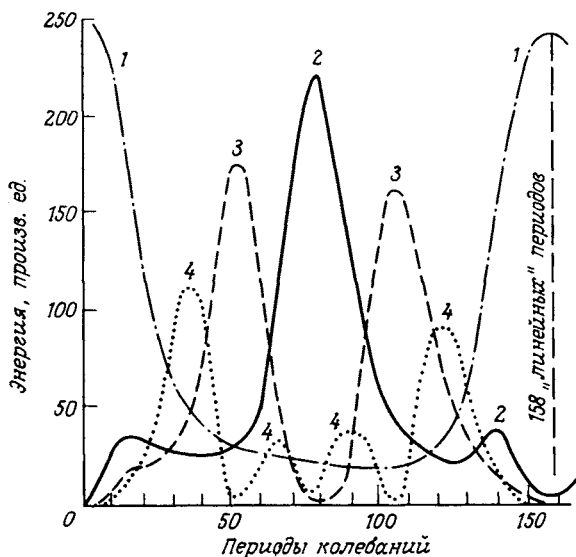


Рис. 4.7. Энергии низкочастотных мод в нелинейной 32-атомной одномерной решетке с кубической аангармоничностью. Вначале вся энергия сосредоточена в моде 1. (Согласно [138].)

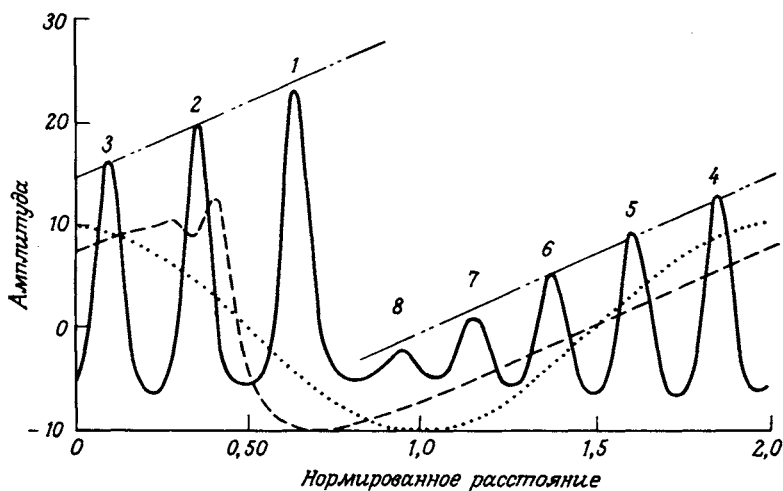


Рис. 4.8. Решения уравнения Кортевега—де Фриза  $u + uu' + \delta u'' = 0$  ( $\delta = 0,022$ ) с периодическими граничными условиями (в выбранных единицах длины период равен 2) в три различных момента времени. Пунктирная кривая:  $t = 0$ ; штриховая:  $t = t_B$ ; сплошная:  $t = 3,6 t_B$ . (Согласно [431].)

рости, и через некоторое время восстанавливается исходный косинус. Такое возвратное поведение аналогично тому, что наблюдали Ферми, Паста и Улам [138]. Эта повторяемость, а значит, незергодичность, обусловлена наличием в рассматриваемой системе солитонных решений.

Нелинейные уравнения, имеющие солитонные решения, характеризуются следующими общими свойствами:

- 1) решения импульсного типа распадаются на ряд колоколообразных пиков (солитонов);
- 2) скорость одиночного солитона часто зависит от амплитуды волны; как правило, она увеличивается с ростом амплитуды;
- 3) столкновения не разрушают солитоны. После столкновения они имеют ту же форму и скорость, что и до столкновения, появляется лишь небольшой фазовый сдвиг.

Термин "уединенная волна" в отличие от термина "солитон" относится также к уединенным бегущим волнам, обладающим свойством "З" лишь частично.

Типичными нелинейными волновыми уравнениями, имеющими солитонные решения, являются (в безразмерных единицах):

- 1) уравнение Кортевега – де Фриза

$$\dot{u} + 6uu' + u''' = 0, \quad (4.3.1)$$

- 2) нелинейное уравнение Шредингера

$$i\dot{u} + 2u|u|^2 + u'' = 0, \quad (4.3.2)$$

- 3) синус-уравнение Гордона

$$u'' - \ddot{u} = \sin u. \quad (4.3.3)$$

Здесь  $x$  – пространственная, а  $t$  – временная переменные и  $u$  – "амплитуда". Кроме того, использованы обозначения  $\dot{u} \equiv \partial u / \partial t$  и  $u' \equiv \partial u / \partial x$ .

Рассмотрим в качестве примера более детально уравнение КдФ. Если пренебречь в этом уравнении нелинейным членом, то член  $u'''$  приведет к закону дисперсии вида  $\omega(k) = -k^3$ . В отсутствие нелинейности дисперсионный член (подобно диссипативному) вызывает размытие исходного импульса, как показано на рис. 4.9, а.

С другой стороны, если в уравнении (4.4.1) мы пренебрежем дисперсионным членом, но учтем нелинейность, то получим уравнение, имеющее следующее решение:

$$u = u(v(u)t - x), \quad (4.3.4)$$



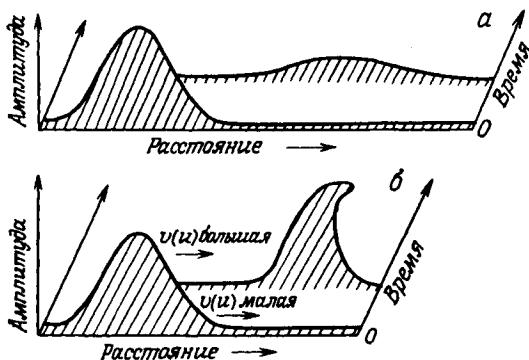


Рис. 4.9. Схематическая картина временной эволюции начального импульса, распространение которого описывается уравнением (4.3.1), если: а) пренебречь нелинейным членом в уравнении, б) пренебречь дисперсионным членом.  $v(u)$  – зависящая от амплитуды скорость.

где  $v(u) = bu$  – зависящая от  $u$  скорость. По мере роста скорости с увеличением  $u$  фронт начального колоколообразного импульса делается все круче и имеет тенденцию к разрыву (рис. 4.9, б).

Уравнение КдФ (4.3.1) имеет следующее колоколообразное решение типа уединенной волны:

$$u = 2\kappa^2 \operatorname{sech}^2(\kappa(x - 4\kappa^2 t)), \tag{4.3.5}$$

которая движется со скоростью  $v = 4\kappa^2$ , пропорциональной амплитуде. Факт существования решений в виде локализованных бегущих волн постоянного профиля есть, таким образом, следствие баланса между дисперсией и нелинейностью.

Можно показать, что решение (4.3.5) действительно является солитоном. Это солитонное поведение иллюстрируется рис. 4.10, где представлено неразрушающее столкновение двух ионных акустических плазменных импульсов, также описываемых уравнением КдФ.

Отметим, что солитонные решения синус-уравнения Гордона (4.3.3), соответствующие повороту  $u$  на угол  $2\pi$  при изменении  $x$  от  $-\infty$  до  $+\infty$  (решение типа "кинка"; см. рис. 4.11), даются выражением

$$u = 4 \tan^{-1} \left[ \exp \pm \left( \frac{x - vt}{\sqrt{1 - v^2}} \right) \right]. \tag{4.3.6}$$

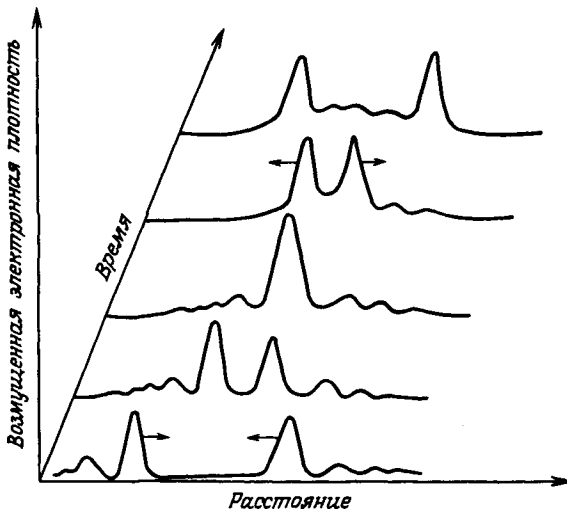


Рис. 4.10. Неразрушающее столкновение ионных акустических плазменных импульсов. (Согласно [187] .)

Где знак "+" отвечает положительному направлению вращения, а знак "-" отрицательному. При этом первое решение можно рассматривать как солитон, а второе – как антисолитон. Поскольку полный угол поворота должен сохраняться во всех столкновениях, это означает, что солитоны и антисолитоны должны рождаться и уничтожаться парами. Отметим, что синус-уравнение Гордона инвариантно относительно преобразований Лоренца.

Стоит указать, что в последнее время ряд результатов, полученных для солитонов в одномерных системах, удалось обобщить и на

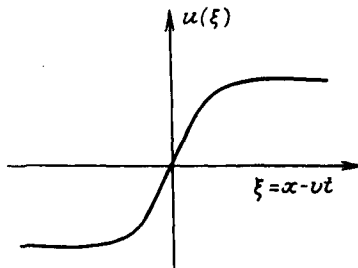


Рис. 4.11. Схематический вид уединенной волны типа кинка.

системы большей размерности. Например, результаты численных экспериментов на трехмерных (модельных) решетках указывают на существование достаточно устойчивых уединенных волн в реальных кристаллах [31, 340]. Это означает, что в реальных твердых телах солитоны могут давать вклад в перенос энергии и в процесс восстановления теплового равновесия после воздействия внешнего возмущения.

Математический аппарат для описания солитонов изложен в книгах Уизема [419], Захарова и др. [432], Эйленбергера [127] и Маклафлина [234]. Читателя, интересующегося общей концепцией солитона и ее применением в различных областях физики (физике элементарных частиц, физике твердого тела, физике плазмы, нелинейной оптике и т.д.), мы отсылаем к работам Скотта и др. [345], Буллафа [81], Ребби [319], а также к работе Бишопа и др. [48], посвященной солитонам в физике конденсированного состояния.

#### 4.3.2. Решетка Тоды

Введенная Тодой [388] так называемая решетка Тоды (или экспоненциальная решетка) представляет собой одномерную решетку с экспоненциальным взаимодействием ближайших соседей. Интенсивные исследования этой системы в последнее время вызваны тем обстоятельством, что она представляет собой привлекательную модель неэргодической нелинейной динамической системы. Она полностью интегрируема, имеет так называемые  $N$ -солитонные решения и допускает сколь угодно сильные ангармонизмы. В континуальном пределе она описывается уравнением Кортевега — де Фриза (в качестве обзора свойств решетки Тоды см. работы Тоды [390 — 392]).

В решетке Тоды соседние "атомы" связаны пружинками с потенциалом

$$\varphi(r) = \frac{a}{b} e^{-br} + ar \quad (ab > 0), \quad (4.3.7)$$

где  $r$  означает удлинение пружины по отношению к ее равновесной длине. В случае  $a, b > 0$  первый член в правой части уравнения (4.3.7) описывает силу отталкивания, а второй — силу притяжения (рис. 4.12); в то время как при  $a, b < 0$  первый член соответствует сильному притяжению, а второй — слабому отталкиванию. В дальнейшем мы ограничимся случаем  $a, b > 0$ .

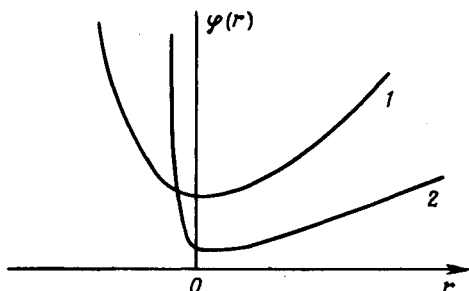


Рис. 4.12. Ангармонический потенциал экспоненциального типа (4.3.7) при  $a, b > 0$ . 1 — малая величина  $b$ ; 2 — большая величина  $b$  (жесткая сфера).

При малых  $b$  потенциал  $\varphi(r)$  можно записать в виде

$$\varphi(r) = \frac{ab}{2} \left( r^2 - \frac{b}{3} r^3 + \dots \right). \quad (4.3.8)$$

Таким образом, в пределе  $b \rightarrow 0$  (но произведение  $ab$  конечно) решетка Тоды сводится к гармонической решетке с силовой постоянной  $\gamma = ab$ .

Уравнение движения для решетки Тоды имеет вид

$$M\ddot{u}_l = a \{ \exp[-b(u_l - u_{l-1})] - \exp[-b(u_{l+1} - u_l)] \}, \quad (4.3.9)$$

где  $M$  — масса атома, а  $u_l$  обозначает смещение  $l$ -го атома из его равновесного положения.

Вводя относительные смещения соседних атомов с помощью соотношения

$$r_l = u_l - u_{l-1} \quad (4.3.10)$$

и используя уравнение движения для  $u_{l-1}$  из (4.3.9), получаем

$$M\ddot{r}_l = a[2e^{-br_l} - e^{-br_{l-1}} - e^{-br_{l+1}}]. \quad (4.3.11)$$

Удобно записать

$$e^{-br_l} - 1 = \ddot{S}_l/a. \quad (4.3.12)$$

Тогда уравнение (4.3.11) примет вид

$$\ln(1 + \ddot{S}_l/a) = \frac{b}{M} (S_{l-1} + S_{l+1} - 2S_l) \quad (4.3.13)$$

и

$$r_l = \frac{1}{M} (2S_l - S_{l-1} - S_{l+1}). \quad (4.3.14)$$

Для того чтобы получить простейшее соотношение между  $r_l$  и  $S_l$ , мы выбрали константы интегрирования равными нулю.

Вводя далее функцию  $\psi_l$  с помощью соотношения

$$S_l = \frac{M}{b} \ln \psi_l, \quad (4.3.15)$$

получим из (4.3.13) и (4.3.12), что

$$1 + \frac{M}{ab} (\bar{\psi}_l \psi_l - \dot{\psi}_l^2) / \psi_l^2 = \psi_{l-1} \psi_{l+1} / \psi_l^2 \quad (4.3.16)$$

и

$$e^{-br_l} - 1 = \frac{M}{ab} (\bar{\psi}_l \psi_l - \dot{\psi}_l^2) / \psi_l^2. \quad (4.3.17)$$

Для получения односолитонного решения запишем

$$\psi_l = 1 + A e^{\alpha l - \beta t}, \quad A, \alpha > 0. \quad (4.3.18)$$

Подставляя это выражение в (4.3.16), мы видим, что (4.3.18) является решением (4.3.16) при условии

$$\beta^2 = \frac{4ab}{M} \sinh^2 \frac{\alpha}{2}. \quad (4.3.19)$$

Подставляя (4.3.18) в (4.3.17), получаем односолитонное решение

$$e^{-br_l} - 1 = \frac{M\beta^2}{4ab} \operatorname{sech}^2 \frac{1}{2} (\alpha l - \beta t + \delta), \quad (4.3.20)$$

где

$$\delta = \ln A.$$

Скорость солитона равна

$$c = \frac{\beta}{\alpha} L = c_0 \sinh (\alpha/2) / (\alpha/2), \quad (4.3.21)$$

где

$$c_0 = \pm \sqrt{\frac{ab}{M}} L. \quad (4.3.22)$$

Здесь  $L$  обозначает равновесную длину пружины.

Двухсолитонное решение может быть получено с помощью

$$\psi_l = 1 + A_1 e^{\alpha_1 l - \beta_1 t} + A_2 e^{\alpha_2 l - \beta_2 t} + e^{(\alpha_1 + \alpha_2)l - (\beta_1 + \beta_2)t}, \quad (4.3.23)$$

где без потери общности считаем, что  $\alpha_i, A_i > 0$  ( $i = 1, 2$ ) и  $\alpha_1 > \alpha_2$ .

Подставляя (4.3.23) в (4.3.16), находим, что (4.3.23) является решением при условии

$$\beta_i^2 = \frac{4ab}{M} \sinh^2 \frac{\alpha_i}{2}, \quad i = 1, 2, \quad (4.3.24)$$

и

$$A_1 A_2 = \frac{4 \sinh^2 \frac{1}{2} (\alpha_1 + \alpha_2) - \frac{M}{ab} (\beta_1 + \beta_2)^2}{\frac{M}{ab} (\beta_1 - \beta_2)^2 - 4 \sinh^2 \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2)}. \quad (4.3.25)$$

Знаки корней (4.3.24) можно выбрать четырьмя различными способами, но лишь два из них дают независимые решения ( $\beta_1 \beta_2 > 0$  и  $\beta_1 \beta_2 < 0$ ). Здесь мы ограничимся лишь случаем  $\beta_1 \beta_2 > 0$ . Из (4.3.24) и (4.3.25) находим

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 &= 2 \sqrt{\frac{ab}{M}} \sinh \frac{\alpha_1}{2}, & \beta_2 &= 2 \sqrt{\frac{ab}{M}} \sinh \frac{\alpha_2}{2}, \\ A_1 A_2 &= \left( \frac{\sinh \frac{1}{4} (\alpha_1 + \alpha_2)}{\sinh \frac{1}{4} (\alpha_1 - \alpha_2)} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (4.3.26)$$

Рассмотрим поведение функции  $\psi_l$  в области, где  $\varphi_1 = \alpha_1 l - \beta_1 t \approx 0$ . При этом

$$\varphi_2 = \alpha_2 l - \beta_2 t = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \varphi_1 + \epsilon t, \quad (4.3.27)$$

где

$$\epsilon = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \beta_1 - \beta_2 > 0, \quad (4.3.28)$$

поскольку  $\beta_1/\beta_2 = \text{sh}(\alpha_1/2)/\text{sh}(\alpha_2/2) > \alpha_1/\alpha_2$  при  $\alpha_1 > \alpha_2 > 0$ . Таким образом, выражение (4.3.23) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \psi_l &\simeq 1 + A_1 \exp(\alpha_1 l - \beta_1 t) && \text{при } t \rightarrow -\infty, \\ \psi_l &\simeq A_2 + \exp(\alpha_1 l - \beta_1 t) && \text{при } t \rightarrow +\infty. \end{aligned} \right\} \quad (4.3.29)$$

Аналогично в области, где  $\varphi_2 = \alpha_2 l - \beta_2 t \approx 0$ , имеем

$$\left. \begin{aligned} \psi_l &\simeq A_1 + \exp(\alpha_2 l - \beta_2 t) && \text{при } t \rightarrow -\infty, \\ \psi_l &\simeq 1 + A_2 \exp(\alpha_2 l - \beta_2 t) && \text{при } t \rightarrow +\infty. \end{aligned} \right\} \quad (4.3.30)$$

В соответствии с (4.3.17), (4.3.29) и (4.3.30) (ср. (4.3.18) и (4.3.20)) можем записать, что асимптотически

$$\begin{aligned} e^{-br_t} - 1 &= \frac{M}{4ab} \beta_i^2 \text{sech}^2 \frac{1}{2} (\alpha_i l - \beta_i t \pm \delta^-), & i &= \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ при } t \rightarrow -\infty, \\ e^{-br_t} - 1 &= \frac{M}{4ab} \beta_i^2 \text{sech}^2 \frac{1}{2} (\alpha_i l - \beta_i t \mp \delta^+), & i &= \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ при } t \rightarrow +\infty, \end{aligned} \quad (4.3.31)$$

где  $\delta^- = \ln A_1$  и  $\delta^+ = \ln A_2$ . (4.3.32)

Таким образом, при  $t \rightarrow -\infty$  это решение описывает два солитона, расположенных так, что медленный солитон (2) находится впереди быстрого солитона (1), а при  $t \rightarrow +\infty$  они расположены в обратном порядке (рис. 4.13). Подразумевается при этом, что солитоны устойчивы по отношению к столкновениям<sup>1)</sup>.

В случае  $\beta_1\beta_2 < 0$  солитоны движутся в противоположных направлениях. За более детальным рассмотрением этого случая и  $N$ -солитонной проблемы мы отсылаем читателя к работам Тоды [390, 391] и цитированной там литературе.

Получим теперь периодические решения для решетки Тоды. При этом мы используем следующую теорему для эллиптических функций Якоби:

$$\operatorname{sn}^2(u+v) - \operatorname{sn}^2(u-v) = 2 \frac{d}{dv} \frac{\operatorname{sn} u \operatorname{cn} u \operatorname{dn} u \operatorname{sn}^2 v}{1 - k^2 \operatorname{sn}^2 u \operatorname{sn}^2 v}, \quad (4.3.33)$$

где эллиптические функции Якоби  $\operatorname{sn}$ ,  $\operatorname{cn}$  и  $\operatorname{dn}$  определяются соотношениями (об используемых ниже свойствах этих функций см., напри-

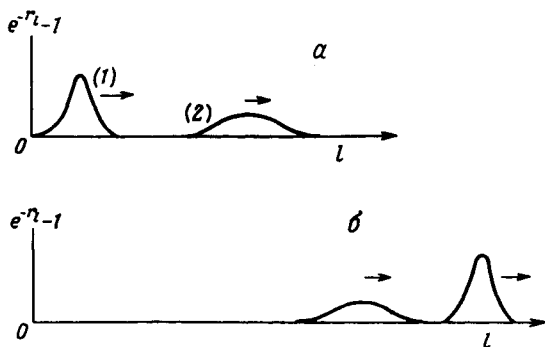


Рис. 4.13. Двухсолитонное решение для решетки Тоды при  $\beta_1\beta_2 > 0$  (см. текст). а) при  $t \rightarrow -\infty$ ; б)  $t \rightarrow +\infty$ ; 1 — быстрый солитон, 2 — медленный солитон.

<sup>1)</sup> Интересно отметить, что численные методы, использованные для исследования столкновений уединенных волн в одномерной цепочке с потенциалом Леннард-Джонса (см. (1.4.46)) привели к результатам, которые аналогичны полученным для решетки Тоды [398].

мер, приложение 1 в [389])

$$u = \int_0^{\varphi} \frac{d\Theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \Theta}} = \int_0^{\sin \varphi} \frac{dx}{\sqrt{(1 - x^2)(1 - k^2 x^2)}},$$

$$\operatorname{sn} u = \sin \varphi = \operatorname{sn}(u, k),$$

$$\operatorname{cn} u = \cos \varphi = \operatorname{cn}(u, k),$$

$$\operatorname{dn} u = \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sn}^2 u} = \operatorname{dn}(u, k). \quad (4.3.34)$$

Интегрируя (4.3.33) при учете, что  $\operatorname{dn}^2 u = 1 - k^2 \operatorname{sn}^2 u$  и  $d(\operatorname{dn} u)/du = -k^2 \operatorname{sn} u \operatorname{cn} u$ , получаем

$$\epsilon(u + v) + \epsilon(u - v) - 2\epsilon(u) = \frac{\epsilon''(u)}{(1/\operatorname{sn}^2 v) - 1 + \epsilon'(u)}, \quad (4.3.35)$$

где мы ввели функцию

$$\epsilon(u) = \int_0^u du' \operatorname{dn}^2 u'. \quad (4.3.36)$$

Дзета-функция Якоби  $Z(u)$ , или  $\operatorname{zn} u$ , определяется как

$$Z(u) = \epsilon(u) - Eu/K \quad (4.3.37)$$

и является периодической функцией с периодом  $2K$ . Здесь  $K$  и  $E$  — полные эллиптические интегралы

$$K = K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \Theta}} = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(1 - x^2)(1 - k^2 x^2)}}, \quad (4.3.38)$$

$$E = E(k) = \int_0^{\pi/2} d\Theta \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \Theta} = \int_0^1 dx \sqrt{\frac{1 - k^2 x^2}{1 - x^2}}. \quad (4.3.39)$$

С помощью (4.3.35) и (4.3.37) находим, что

$$\frac{Z''(u)}{(1/\operatorname{sn}^2 v) - 1 + E/K + Z'(u)} = Z(u + v) + Z(u - v) - 2Z(u). \quad (4.3.40)$$

Чтобы сравнить уравнение (4.3.40) с уравнением движения для решетки Тоды, запишем

$$S_l(t) = \int^t dt' s_l(t') \quad (4.3.41)$$



и продифференцируем (4.3.13) по времени. В результате получим

$$\frac{d}{dt} \ln(1 + \dot{s}_i/a) = \frac{\ddot{s}_i}{a + \dot{s}_i} = \frac{b}{M} (s_{i-1} + s_{i+1} - 2s_i). \quad (4.3.42)$$

Далее, с помощью (4.3.41) запишем (4.3.12) в виде

$$e^{-br_i} - 1 = \dot{s}_i/a. \quad (4.3.43)$$

Сравнивая (4.3.40) и (4.3.42), получаем

$$s_i = 2 \frac{M}{b} K v Z(u), \quad (4.3.44)$$

$$u = 2(l/\lambda \pm vt) K, \quad (4.3.45)$$

$$v = 2K/\lambda, \quad (4.3.46)$$

$$(1/(\operatorname{sn}^2 v) - 1 + E/K) (2Kv)^2 \frac{M}{ab} = 1. \quad (4.3.47)$$

Используя (4.3.43), (4.3.44) – (4.3.47) и (4.3.37), окончательно находим решение (так называемую кноидальную волну)

$$e^{-br_i} - 1 = \frac{M}{ab} (2Kv)^2 \{ \operatorname{dn}^2 [2(l/\lambda \mp vt) K] - E/K \}, \quad (4.3.48)$$

Где частота  $\nu$  и длина волны  $\lambda$  удовлетворяют дисперсионному соотношению (4.3.47)

$$2Kv = \sqrt{\frac{ab}{M}} \left( \frac{1}{\operatorname{sn}^2(2K/\lambda)} - 1 + \frac{E}{K} \right)^{-1/2} \quad (4.3.49)$$

Функция  $\operatorname{dn}^2(2xK) - E/K$  является периодической функцией от  $x$  с периодом, равным 1. Ее фурье-разложение имеет вид

$$\operatorname{dn}^2(2xK) - \frac{E}{K} = \frac{\pi^2}{K^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \cos 2\pi nx}{\sinh(\pi n K'/K)}, \quad (4.3.50)$$

где

$$K' = K(\sqrt{1 - k^2}). \quad (4.3.51)$$

Для малых  $k$  величина  $K'$  очень большая, и приближенно можно записать

$$\left. \begin{aligned} e^{-\pi K'/K} &\simeq k^2/16, \\ K &\simeq \frac{\pi}{2}, \\ \operatorname{sn} x &\simeq \sin x. \end{aligned} \right\} \quad (4.3.52)$$

В этом случае кноидальная волна (4.3.48) сводится к косинусоидальной

волне в гармонической решетке:

$$r_l \simeq -\frac{M\omega^2 k^2}{8ab^2} \cos\left(\frac{2\pi l}{\lambda} - \omega t\right), \quad (4.3.53)$$

$$\omega = 2\sqrt{ab/M} \sin(\pi/\lambda). \quad (4.3.54)$$

Таким образом, параметр  $k$  определяет амплитуду волны.

Если же мы используем тождество

$$\operatorname{dn}^2(2xK) - \frac{E}{K} = \left(\frac{\pi}{2K'}\right)^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \operatorname{sech}^2\left[\frac{\pi K}{K'}(x-n)\right] - \frac{\pi}{2KK'}, \quad (4.3.55)$$

то кноидальную волну можно представить в виде

$$e^{-br_l} - 1 = \frac{M}{ab} \left[ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \beta^2 \operatorname{sech}^2[\alpha(l - \lambda n) - \beta t] - 2\beta\nu \right], \quad (4.3.56)$$

где  $\alpha = \pi K/\lambda K'$ ,  $\beta = \pi K\nu/K'$ . (4.3.57)

Это означает, что кноидальная волна представляет собой бесконечную последовательность одинаковых  $\operatorname{sech}^2$  - импульсов (солитонов); рис. см. 4.14. Солитоны при этом не являются независимыми друг от друга. Их скорость определяется дисперсионным соотношением (4.3.49), а не формулой (4.3.21). В пределе  $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow 1$  и  $\alpha$  бесконечно волновая последовательность сводится к одиночному солитону на бесконечной решетке.

С помощью численных экспериментов Накамуре [276] удалось заметить, что примесный атом в решетке Тоды может вызывать появление довольно хорошо определенной (незатухающей) локализованной моды. Локализация оказывается очень сильной в случае сильной связи с примесью; в то же время она ослабляется при малой примесной массе [430]. Кроме того, при некоторых условиях падающий на примесь солитон может служить источником отраженной и/или прошед-

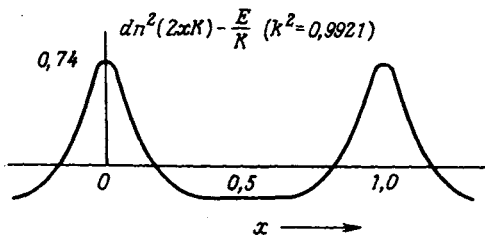


Рис. 4.14. Форма кноидальной волны.

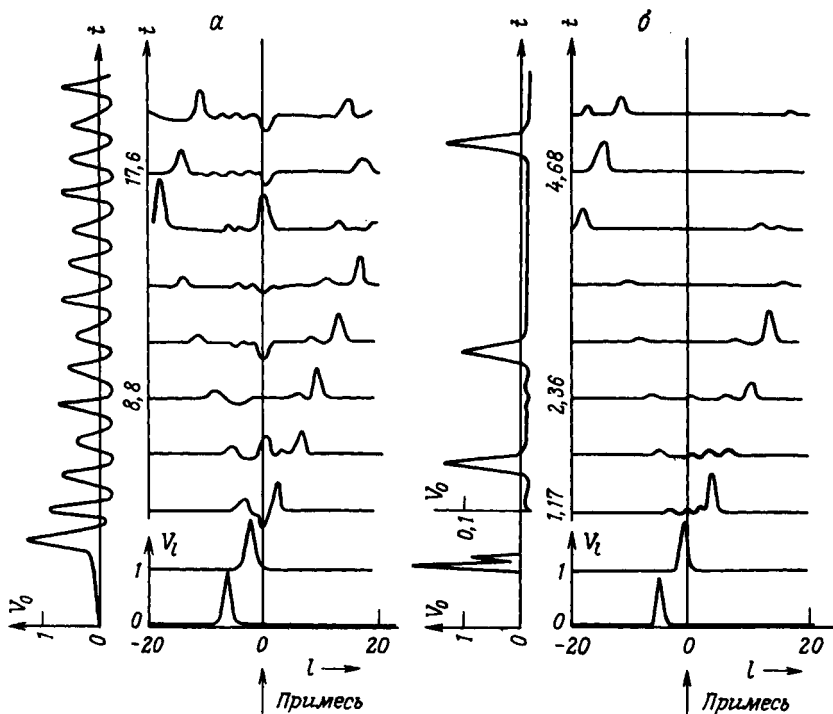


Рис. 4.15. Рассеяние солитонов на примеси в решетке Тоды в случае сильной связи с примесью.  $V_l = a_l (e^{-b_l r_l} - 1)$ ,  $a_l = a \{1 + (a' - 1) (\delta_{l_0} + \delta_{l_1}')\}$ ,  $b_l = b \{1 + (b' - 1) (\delta_{l_0} + \delta_{l_1}')\}$ ,  $a' = b' = 5$  (см. (4.3.7)); а)  $\alpha = 4$ , б)  $\alpha = 8$  (см. (4.3.7)). Амплитуды нормированы на амплитуду падающего солитона. Время измеряется в единицах  $(M/ab)^{1/2}$ . Для очень крутого фронта падающего солитона (большие  $\alpha$ ) возбуждение локализованных мод оказывается менее эффективным. (Согласно [276].)

шей уединенных волн, которые сопровождаются волнами "ряби" (рис. 4.15). Отметим также другие актуальные проблемы, это – двухатомная решетка Тоды [266] и статистическая механика решетки Тоды [14, 263].

#### 4.3.3. Солитоны и фононы в модели двух потенциальных ям для структурных фазовых переходов

Для описания структурных (а также несобственных сегнетоэлектрических) переходов широко используется однокомпонентная  $d$ -мерная модель, определяемая следующим классическим гамильтонианом:

$$H = \sum_l \frac{p_l^2}{2M} + \sum_l \left[ \frac{A}{2} u_l^2 + \frac{B}{4} u_l^4 \right] + \frac{C}{2} \sum_{l,l'} (u_l - u_{l'})^2, \quad (4.3.58)$$

с  $A < 0$ ;  $B, C > 0$  (см., например, [32, 72, 73, 340]). Здесь  $u_l$  и  $p_l$  — смещение и импульс атома, расположенного в  $l$ -м узле регулярной (простой кубической для  $d = 3$ ) решетки,  $M$  — атомная масса и третье суммирование в (4.3.58) осуществляется лишь по ближайшим соседям. Этот гамильтониан соответствует набору связанных гармонических осцилляторов с идентичными одночастичными потенциалами, представляющими собой две потенциальные ямы (рис. 4.16). Он моделирует кристалл с двумя подрешетками, где атомы одной подрешетки (предполагается, что она жестко зафиксирована) создают двухъямный потенциал для подвижных атомов другой подрешетки.

Как можно показать, модель (4.3.58) описывает систему, в которой (в случае  $d > 1$ ) при ненулевой температуре  $T_c$  происходит фазовый переход в упорядоченное состояние с конечным средним смещением ( $\langle u_l \rangle \neq 0$ ). Здесь возможны два предельных случая — это переход порядок — беспорядок и переход типа смещения. Разницу между этими предельными случаями легко понять с помощью изображенной на рис. 4.16 модели. При низких температурах все подвижные атомы расположены на дне, скажем, левой потенциальной ямы. С ростом температуры возможна, однако, реализация двух различных ситуаций. В одном случае наиболее вероятное положение атомов соответствует вершине потенциального барьера (переход типа смещения), а в другом случае оно отвечает дну потенциальной ямы, в результате чего ямы оказываются заполненными равновероятно (переход порядок — беспорядок).

Деформационные переходы можно классифицировать на основе отношения  $\zeta = E_0/E_c$  где  $E_0 = A^2/4B$  и  $E_c = 4C|A|/B$  обозначают соот-

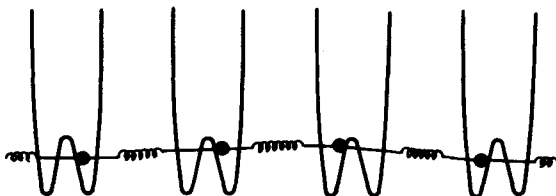


Рис. 4.16. Схематическое изображение модели (4.3.58) для  $d = 1$ . (Согласно [73].)

ответственно глубину ямы (высоту потенциального барьера) и энергию взаимодействия ближайших соседей в разных потенциальных ямах (рис. 4.17 и рис. 4.18) (минимум двухъямного потенциала соответствует смещению  $\pm u_0 = \pm \sqrt{|A|/B}$ ). Отметим, что в случае  $d = 3$  отношение  $kT_c/E_c$  порядка единицы [330]. При условии  $\zeta \gg 1$  (предельный случай перехода порядок – беспорядок) каждый (подвижный) атом оказывается локализован вблизи дна потенциальной ямы при всех температурах, кроме  $T \gg T_c$ . Таким образом, в гармоническом приближении все колебания вблизи высокотемпературного положения равновесия (т.е. около вершины потенциального барьера) неустойчивы. В данном предельном случае основные динамические процессы – это прыжковые процессы между соседними ямами. Такая ситуация может быть описана псевдоспиновой моделью, а при достаточно высоких температурах – моделью, соответствующей невзаимодействующим двухъямным осцилляторам. В пределе  $\zeta \ll 1$ , т.е. перехода типа смещения, неустойчива небольшая группа длинноволновых колебаний вблизи

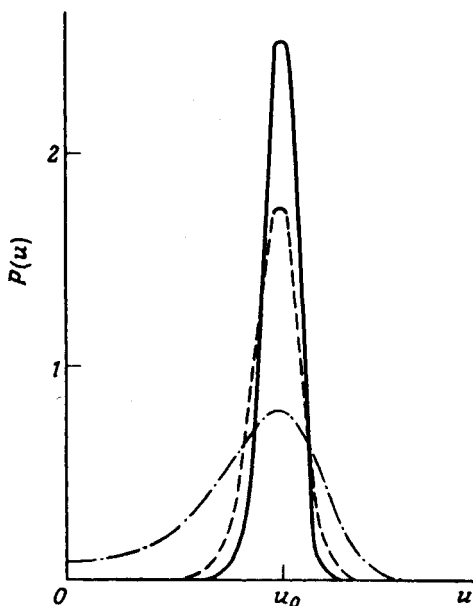
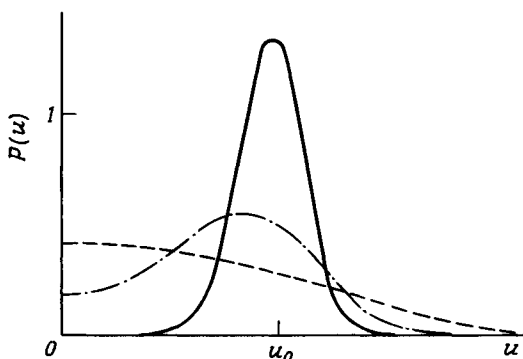


Рис. 4.17. Распределение плотности вероятности для координат частицы  $P(u)$  в случае перехода порядок – беспорядок ( $E_0/E_c = 6,25$ ) в модели (4.3.58) при  $d = 1$  и различных температурах. (Согласно [20].)



**Рис. 4.18.** Распределение плотности вероятности  $P(u)$  для координат чатицы в случае перехода типа смещения в модели (4.3.58) при  $d = 1$  и различных температурах; Сплошная кривая:  $kT/E_0 = 0,5$ ; штрихпунктирная:  $kT/E_0 = 2$ ; штриховая:  $kT/E_0 = 10$ . (Согласно [20].)

высокотемпературного положения равновесия. Для описания этого предельного случая оказывается продуктивной концепция мягкой фонной моды.

Здесь мы ограничимся рассмотрением предельного случая  $\zeta \ll 1$  перехода типа смещения в одномерной системе [20, 224, 399]. Поскольку при  $\zeta \ll 1$  разность  $|u_l - u_{l+1}|$  относительно мала, мы предполагаем, что гамильтониан (4.3.58) можно записать в континуальном представлении:

$$H \simeq \int \frac{dx}{L} \left[ \frac{p^2(x)}{2M} + \frac{A}{2} u^2(x) + \frac{B}{4} u^4(x) + \frac{Mc_0^2}{2} \left( \frac{\partial u(x)}{\partial x} \right)^2 \right] \equiv (4.3.59)$$

$$\equiv \int dx \mathcal{H}(p(x), u(x), \partial u(x)/\partial x),$$

где  $L$  – постоянная кристаллической решетки,  $x_l = lL \equiv x$  – непрерывная пространственная переменная и  $c_0^2 = 2L^2C/M$ .

Из канонических уравнений

$$\dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\partial u / \partial x)}, \quad (4.3.60)$$

$$\dot{u} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p},$$

и плотности гамильтониана  $\mathcal{H}$  (4.3.59) получаем следующее уравнение движения для поля смещений  $u(x)$ :

$$M\ddot{u} + Au + Bu^3 - Mc_0^2 u'' = 0. \quad (4.3.61)$$

Если нас интересуют решения (4.3.61) с постоянным профилем, т.е. решения, зависящие лишь от одной переменной  $x - vt$  с постоянной скоростью  $v$ , то (4.3.61) можно записать в виде

$$\frac{d^2\eta}{ds^2} + \eta - \eta^3 = 0; \quad (4.3.62)$$

здесь мы использовали безразмерные переменные

$$u/u_0 = \eta, \quad (4.3.63)$$

$$(x - vt)/\xi = s,$$

где

$$\xi^2 = M(c_0^2 - v^2)/|A| \quad (\text{квадрат длины}). \quad (4.3.64)$$

Рассмотрим вначале решения уравнения (4.3.62), описывающие колебания с малой амплитудой. При  $\eta^3 \ll \eta \ll 1$  (4.3.62) сводится к уравнению

$$\eta'' + \eta = 0, \quad (4.3.65)$$

которое имеет решения вида

$$\eta = \alpha \sin(s + \Theta), \quad (4.3.66)$$

где  $\alpha$  — амплитуда и  $\Theta$  — фаза. Используя (4.3.66) и (4.3.63), получаем

$$u = \alpha u_0 \sin[(x - vt)\xi^{-1} + \Theta]. \quad (4.3.67)$$

Это — фонон с волновым вектором  $k = \xi^{-1}$ , частотой  $v/\xi$  и фазовой скоростью  $v$ . Из (4.3.67) и (4.3.64) находим дисперсионное соотношение

$$\omega^2(k) = v^2 k^2 = c_0^2 k^2 + A/M. \quad (4.3.68)$$

Поскольку  $A < 0$ , частота  $\omega(k)$  действительна лишь при  $k \geq (|A|/Mc_0^2)^{1/2}$ . Решение (4.3.67) описывает колебания с малой амплитудой около положения  $u = 0$ .

Колебания с малой амплитудой около  $\pm u_0$  можно получить, подставляя

$$\eta = \pm 1 + \gamma \quad (4.3.69)$$

в (4.3.62) и сохраняя лишь линейные по  $\gamma$  члены. В результате имеем уравнение

$$\gamma'' - 2\gamma = 0, \quad (4.3.70)$$

с решениями вида

$$\gamma = \alpha \sin(i\sqrt{2}s + \Theta). \quad (4.3.71)$$

С помощью (4.3.63), (4.3.69), (4.3.71) и (4.3.64) находим

$$u = \pm u_0 + \alpha u_0 \sin(kx - \omega(k)t + \Theta) \quad (4.3.72)$$

и дисперсионное соотношение

$$\omega^2(k) = v^2 k^2 = c_0^2 k^2 + 2|A|/M. \quad (4.3.73)$$

В отличие от (4.3.68) выражение (4.3.73) дает действительные частоты при всех  $k \geq 0$ . Отметим, что в рассматриваемой модели нет акустических мод. Это обусловлено жесткостью подрешетки, образованной локальными двухъямными потенциалами.

Рассмотрим теперь решения уравнения (4.3.62) большой амплитуды, т.е. режим  $\eta^3 \approx \eta \approx \pm 1$ . Это уравнение, как легко проверить, имеет частное решение

$$\eta = \tanh(s/\sqrt{2}), \quad (4.3.74)$$

что отвечает

$$u = u_0 \tanh[(x - vt)/\sqrt{2}\xi], \quad (4.3.75)$$

где  $\xi$  определена в (4.3.64). Это решение типа "кинка" (или доменной стенки), и оно представлено на рис. 4.11. При  $(x - vt) \ll 0$  и  $\xi > 0$  смещение постоянно и равно  $-u_0$ , а при  $(x - vt) \gg 0$  и  $\xi > 0$  оно равно  $+u_0$ . Кинк движется со скоростью  $v$ , причем  $|v| < c_0$  (см. (4.3.59)). При  $\xi > 0$  гармонические "пружинки" между соседними (подвижными) атомами в области локализации кинка растянуты, а при  $\xi < 0$  сжаты. Отметим, что континуальное приближение справедливо, если толщина кинка превосходит примерно три постоянные кристаллические решетки [336].

Два типа решений, (4.3.66) и (4.3.74), можно связать друг с другом, используя эллиптические функции. Чтобы показать это заметим, что (4.3.62) эквивалентно уравнению

$$\left(\frac{d\eta}{d\sigma}\right)^2 = (a^2 - \eta^2)(b^2 - \eta^2) \quad (\sigma \equiv s/\sqrt{2}), \quad (4.3.76)$$

где

$$a^2 = 1 - \left[1 - \left(\frac{d\eta}{d\sigma}\right)_{\eta=0}^2\right]^{1/2},$$

$$b^2 = 1 + \left[1 + \left(\frac{d\eta}{d\sigma}\right)_{\eta=0}^2\right]^{1/2}. \quad (4.3.77)$$

В этом можно убедиться, продифференцировав (4.3.76) по  $\sigma$  и воспользовавшись (4.3.62). Интегрируя (4.3.76), получаем эллиптический ин-



теграл

$$\sigma = \frac{1}{b} \int_0^{\eta/a} \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}, \quad (4.3.78)$$

где параметр  $k$  дается выражением

$$k = \frac{a}{b} = \left[ \frac{1 - \left(1 - 2 \left(\frac{d\eta}{ds}\right)_{\eta=0}^2\right)^{1/2}}{1 + \left(1 - 2 \left(\frac{d\eta}{ds}\right)_{\eta=0}^2\right)^{1/2}} \right]^{1/2} \quad (4.3.79)$$

Таким образом, в соответствии с (4.3.34) имеем

$$\eta = a \operatorname{sn}(b\sigma). \quad (4.3.80)$$

Эллиптическая функция  $\operatorname{sn}$  периодична с периодом  $4K$ , где  $K$  – полный эллиптический интеграл (4.3.38) с параметром  $k$ .

В пределе малой амплитуды  $(d\eta/ds)_{\eta=0} \ll 1$  имеем  $k \approx 0$  и, значит,  $4K = 2\pi$ . В этом случае (4.3.80) принимает вид (см. (4.3.34))

$$\eta \approx \alpha \sin s, \quad (4.3.81)$$

что согласуется с решением (4.3.66). В случае больших амплитуд  $k \rightarrow 1$  и  $K \rightarrow \infty$ . В частности, при  $(d\eta/ds)_{\eta=0} = \sqrt{2}$  решение (4.3.80) будет иметь вид

$$\eta = \tanh(s/\sqrt{2}), \quad (4.3.82)$$

что представляет собой решение типа доменной стенки (4.3.74). Форма решений с большой и малой амплитудами представлена на рис. 4.19.

Обратимся теперь к устойчивости решения типа кинка (уединенной волны) (4.3.75). Заметим вначале, что уравнение движения (4.3.61)

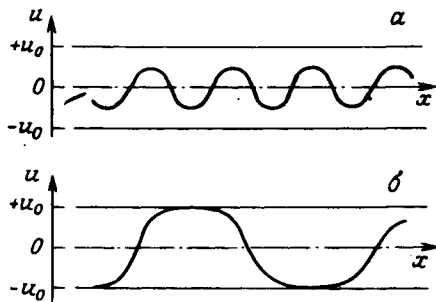


Рис. 4.19. Решение уравнения (4.3.80) с малой амплитудой (а) и с большой (б).

инвариантно относительно преобразований Лоренца

$$\begin{pmatrix} x \\ t \end{pmatrix} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c_0^2}} \begin{pmatrix} x - vt \\ t - vx/c_0^2 \end{pmatrix}, \quad (4.3.83)$$

где  $v$  меньше, чем  $c_0$ . Вводя безразмерные переменные

$$\tau = \sqrt{\frac{|A|}{M}} t, \quad y = \frac{1}{\sqrt{2} c_0} \sqrt{\frac{|A|}{M}} x, \quad w = \sqrt{\frac{B}{|A|}} u, \quad (4.3.84)$$

запишем (4.3.61) в виде

$$\ddot{w} - \frac{1}{2} w'' - w + w^3 = 0, \quad (4.3.85)$$

где  $\dot{w}$  и  $w'$  — производные по  $\tau$  и  $y$ . Потенциал имеет минимум теперь при  $w = \pm 1$ , а высота потенциального барьера равна  $1/4$ .

Условием устойчивости решения (4.3.75) является тот факт, что малое возмущение остается малым и через большие промежутки времени. Это возмущение можно рассмотреть, предположив следующий вид решения [21]:

$$w(y, t) = w_0(y) + v(x, t) \quad (4.3.86)$$

с  $w_0(y) = \tanh y$  (см. (4.3.75)) и  $|v(y, t)| \ll 1$ . Мы исследуем здесь устойчивость системы с покоящимся кинком. Благодаря (4.3.83) устойчивость  $w_0(y)$  означает устойчивость любого другого решения (4.3.75).

Подставляя (4.3.86) в (4.3.85), находим

$$\ddot{v} - \frac{1}{2} v'' + \left(2 - \frac{3}{\cosh^2 y}\right) v + 3(\tanh y) v^2 + v^3 = 0. \quad (4.3.87)$$

В первом порядке по  $v$ , где  $v(y, t) = e^{i\omega t} f(y)$ , (4.3.87) сводится к уравнению Шредингера для собственных значений

$$-\frac{1}{2} f'' + \left(2 - \frac{3}{\cosh^2 y}\right) f = \omega^2 f, \quad (4.3.88)$$

которое имеет следующие решения:

$$f_T(y) = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{\cosh^2 y}, \quad \omega_T^2 = 0, \quad (4.3.89)$$

$$f_L(y) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sinh y}{\cosh^2 y}, \quad \omega_L^2 = \frac{3}{2}, \quad (4.3.90)$$

$$f_k(y) = \frac{e^{ikv}(3 \tanh^2 y - 1 - k^2 - 3ik \tanh y)}{[2\pi(4 + 5k^2 + k^4)]^{1/2}},$$

$$\omega_k^2 = \frac{1}{2} k^2 + 2 \quad (-\infty < k < +\infty). \quad (4.3.91)$$

Можно показать, что функции (4.3.89) – (4.3.91) образуют полный набор ортонормированных собственных функций

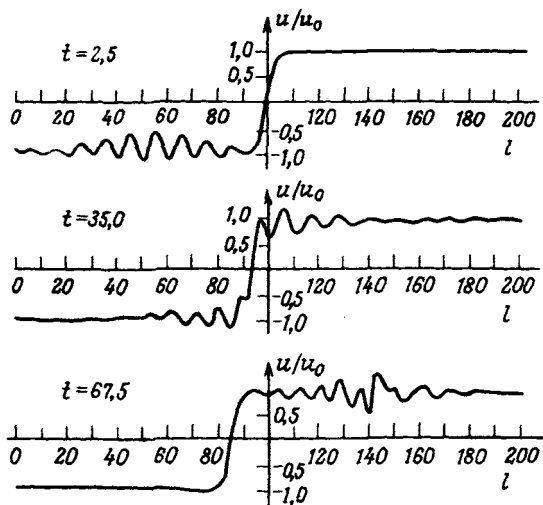
$$\begin{aligned} \int dy f_k(y) f_{k'}^*(y) &= \delta(k - k'), & \int dy f_L(y) f_T(y) &= 0, \\ \int dy f_L^2(y) &= \int dy f_T^2(y) = 1, & & \\ \int dk f_k(y) f_k^*(y') + f_T(y) f_T^*(y') + f_L(y) f_L^*(y') &= \delta(y - y'). \end{aligned} \quad (4.3.92)$$

Мы получили, таким образом, два связанных состояния:  $f_T$  и  $f_L$ . Поскольку (в первом порядке по  $a$ )  $\tanh(y + a) = \tanh y + a (\cosh y)^{-2}$ , то  $f_T$  описывает небольшое смещение кинка  $w_0(y)$ . Функция  $f_T$ , следовательно, соответствует "трансляционной моде"<sup>1)</sup>. То, что  $f_T$  позволяет описать движение кинка, оказывается очень важно при рассмотрении движения кинка в присутствии внешних возмущений [144] и кинк-фононного взаимодействия [106, 173, 382]. Это рассмотрение основывается на разложении решения по полному набору функций (4.4.89) – (4.4.91) и использовании теории возмущений для нахождения коэффициентов разложения. Функция  $f_L$  описывает локализованную моду, соответствующую внутренним колебаниям кинка. Континуум решений  $f_k$  (фононов) похож на линеаризованные решения (4.3.72), за исключением наличия локализованного возмущения вблизи кинка. Рассматривая асимптотическое поведение этих решений при  $y \rightarrow \pm \infty$ , находим, что благодаря безотражательному характеру потенциала в (4.3.88) присутствие кинка сказывается лишь в появлении фазового сдвига  $\delta_k = 2 \arctan [3k / (2 - k^2)]$  при его прохождении. Дисперсионные соотношения (4.3.91) и (4.3.73) идентичны.

Решения (4.3.89) – (4.3.91), таким образом, позволяют сделать вывод об устойчивости кинка, поскольку все собственные частоты  $\omega_i^2 (i = T, L, k)$  неотрицательны. Отметим, что (4.3.87) коэффициент при  $\omega^2$  описывает кинк-фононное взаимодействие, а при  $\omega^3$  – дает вклад в собственную энергию фонона. При наличии флуктуаций фоновой амплитуды (тепловых фононов) кинк-фононные столкновения приводят к стохастическому движению фононов [216, 382] (рис. 4.20).

Обратимся теперь к рассмотрению задачи о нескольких кинках. Отметим вначале, что в одномерной системе кинки, вообще говоря

<sup>1)</sup> Трансляционная мода нулевой частоты является так называемой голдстоуновской модой. В рассматриваемой системе она восстанавливает трансляционную инвариантность, нарушенную из-за присутствия кинка.



**Рис. 4.20.** Результаты численных экспериментов по моделированию взаимодействия фонованого волнового пакета с кинком. Волновой пакет приближается к кинку слева. Он смещает кинк, проходя через него. Время измеряется в единицах  $(M/|A|)^{1/2}$  (см. (4.3.84)). (Согласно [173].)

не обладают свойством солитонов не аннигилировать при прохождении друг через друга. На рис. 4.21 приведены результаты численного моделирования методом молекулярной динамики процесса столкновения между антикинком ( $u$  изменяется от  $+u_0$  до  $-u_0$ ) и кинком ( $u$  изменяется от  $-u_0$  до  $+u_0$ ). Мы видим, что при некоторых значениях  $v$  наблюдаются обычные солитонные свойства (рис. 4.21, а), при других — кинк и антикинк разрушают друг друга (рис. 4.21, б). Последний процесс обратим: фононы могут создавать пары кинк — антикинк. Исследования с помощью метода молекулярной динамики [216] показывают, кроме того, что при низких температурах картина смещений имеет вид, показанный на рис. 4.22. Такая картина соответствует большому числу кластеров (доменов), разделенных кинками и антикинками (доменными стенками). Флуктуации (фононы) накладываются на кластеры. Плотность доменных стенок растет с температурой. При высоких температурах тепловые флуктуации полностью разрушают доменные стенки.

Следует отметить, что в одномерной системе в отсутствие дальнедействующих сил истинный дальний порядок при конечных темпера-

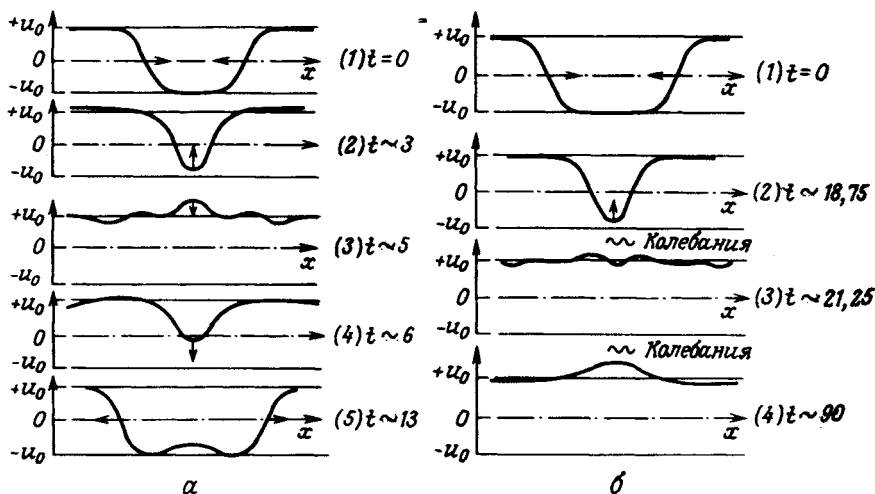


Рис. 4.21. Результаты численного моделирования методами молекулярной динамики столкновений между кинками и антикинками: а – без аннигиляции ( $v = \pm 0,5 c_0$ ); б – с аннигиляцией ( $v = \pm 0,1 c_0$ ). (Согласно [21].)

турах невозможен [229]. Следовательно, систему, испытывающую фазовый переход при  $T_c$ , нельзя рассматривать в рамках одномерной модели. В частности, одномерная система (4.3.59) обладает тем недостатком, что температура, при которой обращается в нуль плотность кинков, совпадает с  $T_c$ . Очевидно, что в системах большей размерности ситуация будет иной. Таким образом, важным оказывается исследование систем большей размерности (4.3.58).

Трехмерную однокомпонентную модель (4.3.58) изучали Шнейдер и Столл [340] методом молекулярной динамики. В этой модели при конечной  $T_c$  происходит плавный структурный переход (т.е. при  $T \rightarrow T_c$  параметр порядка  $\langle u_l \rangle$  непрерывно обращается в нуль). Наблюдаются

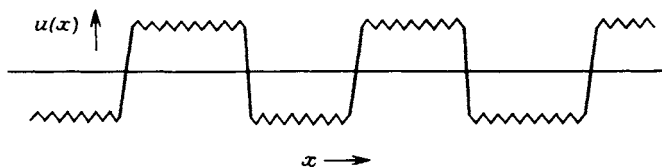


Рис. 4.22. Схематическое изображение картины смещений в одномерной системе (4.3.59) при низких температурах.

кластеры и связанные с ними кластерные стенки (рис. 4.23). В показанных на рисунке кластерах атомы имеют локальные смещения, знак которых противоположен знаку параметра порядка при нулевой температуре. В кластерной стенке локальные смещения меняют знак, как в одномерном случае. По мере приближения температуры к  $T_c$  снизу размер кластеров увеличивается, так как растет число атомов, способных преодолеть потенциальный барьер. При температуре выше  $T_c$  число кластеров с положительным  $u_l$  в среднем равно числу кластеров с отрицательным  $u_l$ , поскольку при этом  $\langle u_l \rangle = 0$ . Кроме того, при  $T > T_c$  размер кластеров с ростом температуры уменьшает-

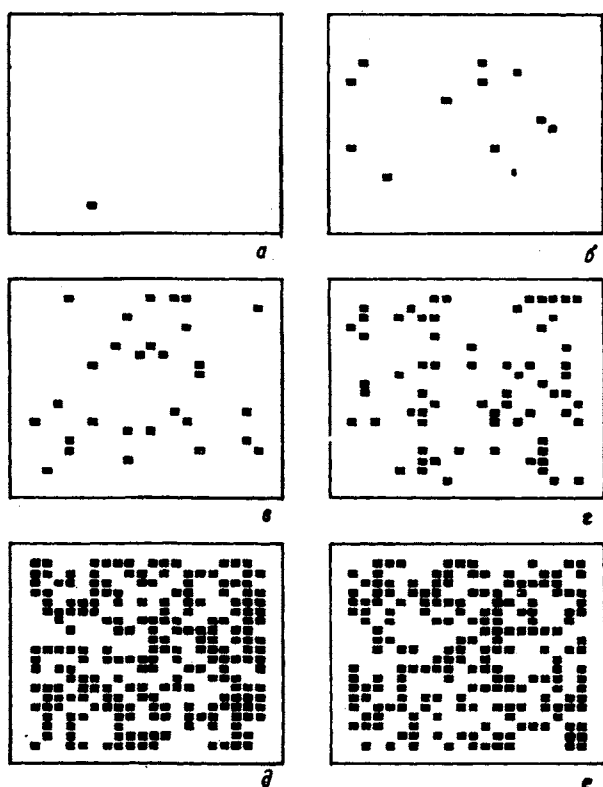


Рис. 4.23. Мгновенная кластерная конфигурация в описываемом гамильтонианом (4.3.58) кубическом кристалле в плоскости, перпендикулярной  $[100]$ . Квадратиками обозначены атомы с локальным смещением  $u_l$ , противоположным по знаку значению  $u_l$  при нулевой температуре.  $kT$  равно а) 2; б) 4; в) 5; г) 6; д) 8; е) 15;  $kT_c \approx 7,1$ . (Согласно [340].)

ся и система начинает вести себя как набор независимых осцилляторов с ангармонизмом четвертой степени. Ясно, что в трехмерных системах, особенно вблизи температуры  $T_c$ , решения типа клинков (доменных стенок) также играют важную роль. Отметим, что в любой модели среднего поля доменные эффекты утрачиваются [47].

На рис. 4.22 и 4.23 приведена лишь мгновенная фотография картины пространственных смещений. Эта картина меняется со временем: доменные стенки движутся через систему; это движение вызывается перескоком атомов из одной потенциальной ямы в другую; кластеры обладают лишь конечным временем жизни. Кроме того, атомы колеблются около средних положений мгновенных смещений. Таким образом, локальный параметр порядка отличен от нуля в масштабах времени, больших по сравнению с характерной обратной фоновой частотой. Конечное время жизни кластера означает, что в рассматриваемой системе в отличие от задачи Ферми – Пасты – Улама (см. разд. 4.4.1.) может наблюдаться эргодическое поведение.

Крумхансл и Шриффер [224], используя классический метод функционального интегрирования (см. в разд. 4.4.2 метод оператора переноса), построили статическую механику одномерной модели (4.4.59). Они нашли, что при низких температурах доменные стенки (кинки) вместе с колебаниями (фононами) можно рассматривать как элементарные возбуждения в системе. В последние годы для исследования кинков в различных одномерных моделях использовались методы квантовой и классической статистической механики. Эти исследования позволили твердо установить, что солитоны представляют новый класс элементарных возбуждений в одномерных системах (см. [46, 49, 106, 373, 374] и цитированные там работы). В какой степени данные соображения применимы к системам большей размерности, пока неясно<sup>1)</sup>.

В заключение этого раздела обратим внимание на необычное поведение динамического структурного фактора (см. ПЗ) при  $T \rightarrow T_c^+$  в перовските  $\text{SrTiO}_3$ , который считается образцом систем, испытывающих структурный фазовый переход типа смещения: в добавление

---

<sup>1)</sup> При  $d > 1$  энергия солитонов (пропорциональная их макроскопически большому размеру), по-видимому, слишком велика, чтобы их можно было рассматривать как элементарные возбуждения [241, 261]. Однако Вентура [403] отметил, что выше некоторой критической температуры солитоны могут возникать спонтанно благодаря выигрышу в энтропии, связанному с их появлением.

к двум пикам, соответствующим смягчению квазигармонических фононов, появляется центральный пик при  $\omega = 0$  (см. разд. 4.4.1). Этот центральный пик оказывается исключительно узким, и его интенсивность аномально растет при приближении температуры к  $T_c$ . Фононные частоты продолжают смягчаться, но при  $T_c$  они имеют конечные значения (в качестве обзора см. [75]).

Хотя природа центрального пика понята еще не до конца, можно полагать, что его появление обусловлено в основном дефектами (см. [75, 170, 293] и цитированные там работы); нет также сомнений, что и кластерная динамика (движение доменных стенок) дает вклад в центральный пик [165, 224, 327, 338]. В соответствии с последним механизмом центральный пик связан с динамически индуцированными кластерами (ближним порядком), выступающими предвестниками брэгговских пиков ниже  $T_c$ . Предполагается, что этот ближний порядок стабилизирует частоту мягких фононов так, что она остается конечной и при  $T_c$  [5, 77, 78]. Аналитическая теория центрального пика пока отсутствует.

Отметим, что в системах с малой классической величиной параметра порядка при нулевой температуре квантовые флуктуации (нулевые колебания) могут подавлять структурный фазовый переход типа искажения [273, 337]. Кроме того заметим, что статистическая механика динамических свойств нелинейных систем разработана значительно меньше, чем статистическая механика статических свойств таких простых систем. В рамках модели (4.3.58) динамические свойства исследовали Шнейдер и Столл [342] методом молекулярной динамики.

#### **4.4. Решеточные неустойчивости, вызванные электрон-фононным взаимодействием, возбуждения типа волн зарядовой плотности и несоизмеримые структуры**

##### **4.4.1. Теория среднего поля пайерлсовской неустойчивости в одномерном металле и возбуждения типа волн зарядовой плотности**

Как отмечалось в разд. 1.6.3., микроскопическая фононная теория для одномерной металлической системы предсказывает появление гигантской коновской аномалии (фононного смягчения) для мод с волновым вектором  $2k_F$  ( $\hbar k_F$  — фермиевский импульс). Эта аномалия вызвана логарифмической особенностью при  $2k_F$  в диэлектрической функции таких систем (см. (1.6.48) и рис. 1.16).



Пайерлс [292] впервые отметил, что в одномерном металле энергетически выгодно периодическое искажение решетки. Длина волны  $\lambda$ , отвечающая искажению, дается соотношением

$$2\pi/\lambda = 2k_F. \quad (4.4.1)$$

Из-за этого искажения исходной решетки в электронном спектре появляется щель  $2\Delta$ , величина которой пропорциональна амплитуде смещений с волновым вектором  $2k_F$  (рис. 4.24). При  $T = 0$  эта щель разделяет заполненные и пустые электронные состояния так, что при низких температурах одномерный "металл" ведет себя как диэлектрик.

В системах с таким пайерлсовским искажением возникает волна зарядовой плотности (ВЗП), так как под действием решеточного возмущения с  $2k_F$  появляется электронный отклик с волновым вектором плотности заряда, также равным  $2k_F$ . Если длина волны ВЗП "несоизмерима"<sup>1)</sup> с решеткой и отсутствуют другие механизмы закрепления (пиннинга), то ВЗП может свободно двигаться в системе, в результате чего может появиться сверхток [147].

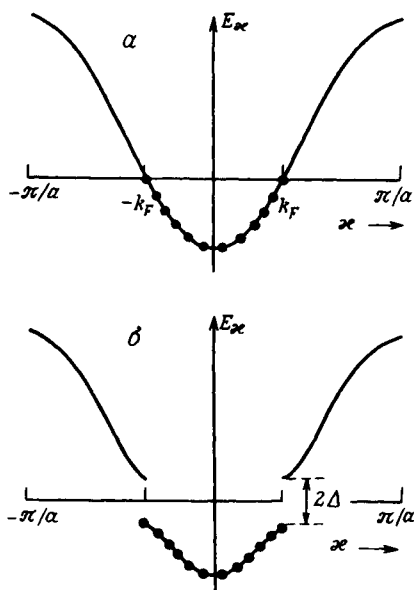


Рис. 4.24. а — электронная энергия  $E_{\alpha}$  одномерного металла как функция импульса  $\alpha$ ; состояния при  $|\alpha| < k_F$  заполнены; б — возникновение при  $\pm k_F$  щели величиной  $2\Delta$  в электронном спектре из-за появления пайерлсовских смещений (с волновым вектором  $2k_F$ ). Здесь  $a$  — постоянная решетки.

Данное явление привлекло к себе большой интерес, и в последнее десятилетие был достигнут большой прогресс в его теоретическом понимании. Типичные квазиодномерные металлы – это тетрацианохинодиметан-тетратиофульвален (ТТФ-ТСNQ) и  $K_2Pt(CN)_4V_{r_{0,3}} \times 3H_2O$  (КСР). В обоих этих соединениях наблюдается гигантская коновская аномалия и пайерлсовская неустойчивость (в качестве обзоров по одномерным металлам, см., например, [39, 146, 395], а сжатое изложение современной ситуации содержится в [174]).

Коновскую аномалию и пайерлсовскую неустойчивость в одномерном металле мы рассмотрим на основе (фрелиховского) гамильтониана

$$H = \sum_{\kappa} E_{\kappa} c_{\kappa}^{\dagger} c_{\kappa} + \sum_{k>0} \hbar \omega_k (b_k^{\dagger} b_k + b_{-k}^{\dagger} b_{-k}) + (g/\sqrt{N}) \sum_{k>0} (\varrho_k A_k + \varrho_{-k} A_{-k}), \quad (4.4.2)$$

где

$$\varrho_k = \sum_{\kappa} c_{\kappa+k}^{\dagger} c_{\kappa}, \quad (4.4.3)$$

$$A_k = b_k + b_{-k}^{\dagger}. \quad (4.4.4)$$

Здесь  $c_{\kappa}^{\dagger}$  ( $c_{\kappa}$ ) и  $b_k^{\dagger}$  ( $b_k$ ) – соответственно электронные и фоновые операторы рождения (уничтожения), а  $k$  и  $\kappa$  – волновые векторы,  $E_{\kappa}$  – энергия электронов, отсчитываемая от уровня Ферми,  $\omega_k$  – исходная фоновая частота,  $g$  – константа электрон-фононного взаимодействия,  $N$  – число атомов, и  $\varrho_k$  – оператор плотности электронной волны.

Мы будем использовать запаздывающие двухвременные гриновские функции, определяемые соотношениями (см. (2.1.18))

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_{\pm}^{\pm} = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_{\pm} \rangle, \quad (4.4.5)$$

фурье-образ которых удовлетворяет уравнению движения (см. (3.1.23))

$$\hbar z \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\pm}^{\pm} = \langle [A, B]_{\pm} \rangle + \langle\langle [A, H]_{\pm}; B \rangle\rangle_{\pm}^{\pm}, \quad (4.4.6)$$

где  $z$  – комплексная частота ( $\text{Im} z > 0$ ). Здесь  $A$  и  $B$  – два любых оператора;  $[A, B]_{+}$  и  $[A, B]_{-}$  обозначают соответственно антикоммутиатор и коммутатор.

Температурную зависимость частоты мягкой моды можно получить, исследуя полюса фоновой функции Грина

$$G(k, z) = \langle\langle A_k; A_{-k} \rangle\rangle_{z^{-}}, \quad (4.4.7)$$

<sup>1</sup>) Любые две периодические структуры (одна с периодом  $a$ , другая с периодом  $b$ ) являются "несоизмеримыми", если нельзя подобрать никаких целых  $M$  и  $N$ , чтобы выполнялось равенство  $Ma = Nb$ .

для которой выполняется уравнение

$$G(k, z) = G^0(k, z) + D^0(k, z) (g^2/N) \sum_x K(kx, z) G^0(k, z). \quad (4.4.8)$$

Здесь  $G^0$  – невозмущенная ( $g = 0$ ) фононная гриновская функция (см. (4.1.54), (4.1.24))

$$G^0(k, z) = \frac{2\omega_k/\hbar}{z^2 - \omega_k^2} \quad (4.4.9)$$

и  $K(kx, z)$  – электрон-дырочная функция Грина

$$K(kx, z) = \langle\langle c_x^+ c_{x+k}; c_{x+k}^+ c_x \rangle\rangle_z^-. \quad (4.4.10)$$

При выводе уравнения (4.4.8) мы использовали формулу (4.4.6) и тот факт, что фононные операторы удовлетворяют коммутационным соотношениям (1.3.64), а электронные операторы – соответствующим антикоммутационным соотношениям.

Для  $K(kx, z)$  воспользуемся приближением

$$K = K^0 + K^0 G^0 K^0 + K^0 G^0 K^0 G^0 K^0 + \dots, \quad (4.4.11)$$

где  $K^0$  – невозмущенная электрон-дырочная гриновская функция (4.4.10), которая записывается (как следует из теоремы Вика) в виде

$$K^0(kx, z) = \frac{f_0(E_x) - f_0(E_{x+k})}{E_x - E_{x+k} + \hbar z}, \quad (4.4.12)$$

здесь  $f_0(E_x) = \langle c_x^+ c_x \rangle_0$  ( $\langle \dots \rangle_0$  – температурное среднее при  $g = 0$ ) есть фермиевская функция распределения (П2.75).

Уравнение (4.4.11) для электрон-дырочной функции Грина (см. разд. 4.2.1) соответствует частичному суммированию бесконечной последовательности диаграмм, описывающих превращение электрон-дырочной пары в фонон, который затем снова распадается на электрон-дырочную пару, и так много раз. Уравнение (4.4.11) отвечает приближению среднего поля (см. ниже).

Подставляя (4.4.11) в (4.4.8), получаем уравнение Дайсона

$$G(k, z) = G^0(k, z) + G^0(k, z) \Sigma(k, z) G(k, z), \quad (4.4.13)$$

где собственная энергия

$$\Sigma(k, z) = (g^2/N) \sum_x K^0(kx, z). \quad (4.4.14)$$

Уравнение (4.4.13) перепишем в виде

$$G(k, z) = \frac{2\omega_k/\hbar}{z^2 - \omega_k^2 - 2\omega_k \Sigma(k, z)/\hbar}. \quad (4.4.15)$$

Знаменатель в этом уравнении обращается в нуль при  $z = \Omega_k$ , где

$$\Omega_k^2 = \omega_k^2 + 2\omega_k \Sigma(k, \Omega_k)/\hbar. \quad (4.4.16)$$

Корни этого уравнения определяют перенормированные фононные частоты.

Сравнивая (4.4.12) и (П2.77) (в последнем уравнении мы учитываем, что при  $v = v'$  имеем  $|\langle kv | e^{iqr} | k - qv' \rangle|^2 = 1 + O(q^2)$ ), мы видим, что собственная энергия (4.4.14) пропорциональна рассчитанной в приближении самосогласованного (среднего) поля электронной восприимчивости, т.е. мы вновь получаем здесь поведение, описанное в разд. 1.6.3 (мягкая мода при значении волнового вектора  $2k_F$ ).

Поскольку частота  $\Omega_k$  из (4.4.16) много меньше характерных энергий в электрон-дырочном спектре, мы можем положить  $\Omega_k = 0$  в  $\Sigma(2k_F, \Omega_{2k_F})$  в (4.4.16). При расчете  $\Sigma(2k_F, 0)$  достаточно при  $|x|/k_F \ll 1$  использовать линейное разложение  $E_x$  по  $x$ :

$$E_x = \hbar(|x| - k_F) v_F, \quad (4.4.17)$$

где  $v_F = k_F/m$  ( $m$  — масса свободного электрона) есть фермиевская скорость. Используя (4.4.12), (4.4.14) и (4.4.17), находим

$$\Sigma(2k_F, 0) = -\frac{g^2 a}{\pi \hbar v_F} \int_0^{E_B/2kT} dx \frac{\tan x}{x}. \quad (4.4.18)$$

Здесь  $-E_B < E < E_B$  есть область, в которой справедливо приближение (4.4.17), а величина  $a$  — постоянная решетки. Считая, что основной вклад в  $\Sigma(2k_F, 0)$  дает указанная выше область, и вычисляя интеграл (4.4.18), получаем

$$\Sigma(2k_F, 0) = \frac{g^2 a}{\pi \hbar v_F} \ln(kT/1.14E_B). \quad (4.4.19)$$

В соответствии с этим результатом  $\Sigma(2k_F, 0)$  с понижением температуры логарифмически расходится.

С помощью (4.4.16) и (4.4.19) представим факт смягчения фононов в виде ([322]; см. рис. 4.25)

$$\Omega_{2k_F}^2 = \lambda \omega_{2k_F}^2 \ln(T/T_c), \quad (4.4.20)$$

где

$$kT_c = 1.14E_B e^{-1/\lambda}, \quad (4.4.21)$$

$$\lambda = g^2(2a/\pi v_F)/\hbar \omega_{2k_F} = g^2 N(0)/\hbar \omega_{2k_F}. \quad (4.4.22)$$

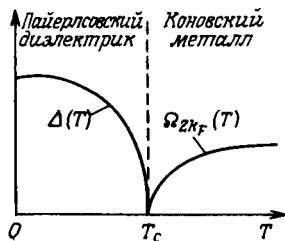


Рис. 4.25. Схематический вид температурной зависимости частоты мягкой моды  $\Omega_{2k_F}$  и пайерлсовской щели  $\Delta$ . (Согласно [322] .)

Здесь  $N(0)$  — плотность состояний на уровне Ферми в расчете на один атом и два спиновых состояния.

Обращение  $\Omega_{2k_F}$  в нуль при  $T \rightarrow T_c^+$  указывает на решеточную (пайерлсовскую) неустойчивость, которая при  $T < T_c$  приводит к фазовому переходу второго рода в состояние с искаженной решеткой. Появление ниже  $T_c$  искажения решетки с волновым вектором  $2k_F$  можно рассматривать как конденсацию фононов в когерентное состояние, так что  $\langle b_{2k_F} \rangle = \langle b_{-2k_F} \rangle \neq 0$ .

Чтобы описать поведение системы при  $T < T_c$ , введем матричные гриновские функции [ 39, 238]

$$K_{mn}(\alpha, z) = \langle\langle c_{\alpha+nQ/2}; c_{\alpha+mQ/2}^+ \rangle\rangle_z^+, \quad (4.4.23)$$

$$G_{mn}(k, z) = \langle\langle A_{k+nQ}; A_{-k-mQ} \rangle\rangle_z^-, \quad (4.4.24)$$

где  $m, n = \pm 1$  и  $Q = 2k_F$ . Для электронов импульс отсчитывается от  $\pm Q/2$ , а для фононов — от  $\pm Q$ .

Рассмотрим вначале электронную задачу. Используя (4.4.6), мы получим уравнения движения для  $K_{mn}(\alpha, z)$ . В эти уравнения входят величины типа

$$\langle\langle A_{-k} c_{\alpha+k+nQ/2}; c_{\alpha+mQ/2}^+ \rangle\rangle_z^+, \quad (4.4.25)$$

которые можно расщепить, положив

$$\langle A_k \rangle = \langle A_{-k} \rangle = \delta_{kQ} \Delta \sqrt{N} / g. \quad (4.4.26)$$

В результате найдем

$$\begin{aligned} \hbar z K_{++}(\alpha, z) &= 1 + E_{\alpha+Q/2} K_{++}(\alpha, z) + \Delta K_{+-}(\alpha, z) + \Delta \langle\langle c_{\alpha+3Q/2}; c_{\alpha+Q/2}^+ \rangle\rangle_z^+, \\ \hbar z K_{+-}(\alpha, z) &= E_{\alpha-Q/2} K_{+-}(\alpha, z) + \Delta K_{++}(\alpha, z) + \Delta \langle\langle c_{\alpha-3Q/2}; c_{\alpha-Q/2}^+ \rangle\rangle_z^+ \end{aligned} \quad (4.4.27)$$

и аналогичные уравнения для  $K_{-,n}(\kappa, z)$ .

Электроны мы будем рассматривать в модели "желе" (т.е. ионы будем трактовать как положительно заряженную жидкость). В такой модели состояния с импульсами  $\kappa \pm Q/2$  и  $\kappa \pm 3Q/2$  ( $|\kappa| \ll k_F$ ) сильно отличаются по энергиям. Таким образом, при нахождении полюсов  $K_{mn}(\kappa, z)$  в (4.4.27) последние слагаемые мы можем опустить, поскольку они никогда не становятся резонансными. Решение уравнений (4.4.27) при этом имеет вид

$$K(\kappa, z) = D^{-1}(\kappa, z) \begin{bmatrix} \hbar z - E_{\kappa-Q/2} & \Delta \\ \Delta & \hbar z - E_{\kappa+Q/2} \end{bmatrix}, \quad (4.4.28)$$

где

$$D(\kappa, z) = (\hbar z - E_{\kappa+Q/2})(\hbar z - E_{\kappa-Q/2}) - \Delta^2. \quad (4.4.29)$$

Учитывая (4.4.17), из условия  $D(\kappa, z) = 0$  мы находим следующие выражения для электронных энергий в искаженной решетке (см. рис. 4.24):

$$E_{\pm}(\kappa) = \pm [(\hbar v_F \kappa)^2 + \Delta^2]^{1/2} \equiv \pm E(\kappa). \quad (4.4.30)$$

Таким образом, на уровне Ферми возникает щель, пропорциональная амплитуде периодического искажения решетки (см. (4.4.26)). Температурную зависимость  $\Delta$  можно определить, вычислив изменение свободной энергии из-за пайерлсовского искажения и проминимизировав его по величине  $\Delta$  [322] (см. рис. 4.25). При нулевой температуре при  $\Delta(0) \ll E_B$

$$\Delta(0) = 2E_B e^{-1/\lambda} = 1.76kT_c. \quad (4.4.31)$$

Обратимся теперь к задаче о спектре фононов в новой, искаженной фазе. Гриновскую функцию  $G_{mn}(k, z)$  можно найти таким же образом, как и в неискаженной фазе. Получаем при этом следующее уравнение Дайсона для  $G_{m,+}(k, z)$ :

$$\left. \begin{aligned} G_{++} &= G_{++}^0 [1 + \Sigma_{+,-,+} G_{++} + \Sigma_{+,-,+} G_{-+}], \\ G_{-+} &= G_{-+}^0 [\Sigma_{-+,-,+} G_{-+} + \Sigma_{-+,-,+} G_{++}], \end{aligned} \right\} \quad (4.4.32)$$

и аналогичные выражения для  $G_{m,-}$ . Здесь мы используем обозначения

$$G_{mn} \equiv G_{mn}(k, z), \quad (4.4.33)$$

$$G_{mn}^0 \equiv G_{mn}^0(k, z) = \delta_{mn} G^0(k \pm mQ, z), \quad (4.4.34)$$

$$\Sigma_{mm',nn'} \equiv \Sigma_{mm',nn'}(k, z) = (g^2/N) \sum_{\kappa} K_{mm',nn'}^0(k\kappa, z), \quad (4.4.35)$$

где  $K_{mm',nn'}^0(k\kappa, z)$  есть

$$K_{mm',nn'}^0(k\kappa, z) = \langle\langle c_{\kappa+n'Q/2}^+ c_{\kappa+k+nQ/2}; c_{\kappa+k+mQ/2}^+ c_{\kappa+m'Q/2} \rangle\rangle_z^- \quad (4.4.36)$$

в отсутствие взаимодействия с фононами, но при наличии пайерлсовского искажения. С помощью теоремы Вика и соотношения, аналогичного (2.1.22),  $K_{mm',nn'}^0$  можно выразить через гриновские функции (4.4.28)

$$K_{mm',nn'}^0(k\kappa, z) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{A_{n'm'}(\kappa, \omega) A_{mn}(\kappa + k, \omega')}{\hbar(z + \omega - \omega')} \times \\ \times [f_0(\hbar\omega) - f_0(\hbar\omega')], \quad (4.4.37)$$

где

$$A_{mn}(\kappa, \omega) = -2\hbar \operatorname{Im} K_{mn}(\kappa, \omega + i\epsilon), \quad \epsilon \rightarrow +0. \quad (4.4.38)$$

Используя (4.4.28), получим следующие выражения для последних величин:

$$A(\kappa, \omega) = \frac{2\pi}{2E(\kappa)} \left\{ \begin{bmatrix} E(\kappa) + \hbar v_F \kappa & \Delta \\ \Delta & E(\kappa) - \hbar v_F \kappa \end{bmatrix} \delta(\omega - E(\kappa)/\hbar) + \right. \\ \left. + \begin{bmatrix} E(\kappa) - \hbar v_F \kappa & -\Delta \\ -\Delta & E(\kappa) + \hbar v_F \kappa \end{bmatrix} \delta(\omega + E(\kappa)/\hbar) \right\}. \quad (4.4.39)$$

В дальнейшем будем считать, что электронная зона симметрична относительно уровня Ферми. При этом

$$\Sigma_{+,+} = \Sigma_{-,-}, \quad \Sigma_{+,-} = \Sigma_{-,+}. \quad (4.4.40)$$

Пренебрежем к тому же дисперсией невозмущенных фононов, т.е. положим  $\omega_{Q \pm k} \approx \omega_Q$  при малых  $k$ . Вводя определения

$$G^{\pm}(k, z) = G_{++}(k, z) \pm G_{-+}(k, z), \quad (4.4.41)$$

из (4.4.32), (4.4.40), (4.4.34) и (4.4.9) найдем

$$G^{\pm}(k, z) = \frac{2\omega_Q/\hbar}{z^2 - \omega_Q^2 - 2\omega_Q \Sigma^{\pm}(k, z)/\hbar}, \quad (4.4.42)$$

где собственные энергии

$$\Sigma^{\pm}(k, z) = \Sigma_{+,+}(k, z) \pm \Sigma_{-,-}(k, z). \quad (4.4.43)$$

Вычисляя  $\Sigma^{\pm}$  при  $T = z = 0$  в явном виде с точностью до  $k^2$ , найдем (из условия обращения в нуль знаменателя (4.4.42)) дисперсион-

ные соотношения для " $\pm$  мод" [39, 238]:

$$\Omega_+^2(k) = \lambda\omega_Q \left[ 1 + \frac{1}{12} (\hbar v_F k / \Delta)^2 \right], \quad (4.4.44)$$

$$\Omega_-^2(k) = (\lambda\omega_Q^2/4) (\hbar v_F k / \Delta)^2. \quad (4.4.45)$$

Мы видим, что частота " $-$  моды" обращается в нуль при  $k = 0$ , в то время как частота " $+$  моды" остается при  $k = 0$  конечной.

Физическая сущность этих мод заключается в том, что их можно рассматривать как коллективные возбуждения в системе с ВЗП. В частности, " $-$  мода" описывает движение ВЗП, связанное с ее фазой, а " $+$  мода" — связанное с ее амплитудой. В связи с этим они называются соответственно фазовой модой, или фазоном, и амплитудной модой, или амплитудоном. Для того чтобы раскрыть физический смысл " $\pm$  мод", введем вместо  $\pm 2k_F$  фононов новые операторы [344]

$$(b_Q + b_{-Q})/\sqrt{2} = R_Q + R_Q^0/\sqrt{2}, \quad (4.4.46)$$

$$(b_Q - b_{-Q})/i\sqrt{2} = \Phi_Q + \Phi_Q^0/\sqrt{2}. \quad (4.4.47)$$

Здесь  $R_Q^0$  и  $\Phi_Q^0$  — действительные величины, описывающие средние значения амплитуды и фазы ВЗП.  $R_Q$  и  $\Phi_Q$  являются бозевскими операторами

$$[R_Q, R_{Q'}^\dagger] = \delta_{QQ'}, \quad [\Phi_Q, \Phi_{Q'}^\dagger] = \delta_{QQ'}. \quad (4.4.48)$$

Для модели желе или несоизмеримой структуры мы можем без потери общности положить  $\Phi_Q^0 = 0$ . В этом случае смещение решетки  $\delta R$  с волновым вектором  $Q$  в точке  $R$  запишется в виде

$$\delta R = \left. \begin{aligned} & (\hbar/2NM\omega_Q)^{1/2} (b_Q + b_{-Q}^+) e^{iQR} + \text{к. с.} = \\ & = (\hbar/2NM\omega_Q)^{1/2} [R_Q^0 + (R_Q + R_Q^+)/\sqrt{2} + \\ & + i(\Phi_Q + \Phi_Q^+)/\sqrt{2}] e^{iQR} + \text{к. с.} \end{aligned} \right\} \quad (4.4.49)$$

где  $M$  — атомная масса. Для  $R_Q^0 \neq 0$  в первом порядке по  $R_Q$  и  $\Phi_Q$  имеем

$$\delta R = (\hbar/2NM\omega_Q)^{1/2} [R_Q^0 + (R_Q + R_Q^+)/\sqrt{2}] \times \\ \times \exp [iQR + i(\Phi_Q + \Phi_Q^+)/\sqrt{2} R_Q^0]. \quad (4.4.50)$$

Из этого выражения мы видим, что  $R_Q$  и  $\Phi_Q$  описывают соответственно возмущения амплитуды и фазы. Используя (4.4.7), (4.4.4), (4.4.40) и (4.4.46),  $G^+$  и  $G^-$  можем выразить соответствен-



но через амплитудные и фазовые операторы. Таким образом, действительно, "+ мода" описывает амплитудные возбуждения, "- мода" описывает фазовые возбуждения. Амплитудная и фазовая моды являются собственными модами системы — это обусловлено снятием вырождения  $\pm 2k_F$ -фононов, вызванным пайерлсовским искажением. При температурах выше  $T_c$ , когда  $R_Q^0 = 0$  и  $\Phi_Q^0 = 0$ , соотношения (4.4.46) и (4.4.47) просто преобразуют вырожденные  $\pm 2k_F$ -фононы в новые вырожденные бозоны.

Фаза определяет положение ВЗП в лабораторной системе отсчета. В рассмотренной выше модели желе благодаря ее трансляционной инвариантности фаза  $2k_F$ -искажения произвольна. Таким образом, фазовая мода имеет нулевую частоту, и ВЗП и периодическое искажение решетки могут свободно перемещаться вдоль цепочки. При низких температурах это делает возможным в принципе появление сверхтока [205, 291].

Однако в реальных системах дискретность решетки (эффекты соизмеримости), примеси и междоузельное взаимодействие закрепляют ВЗП по отношению к решетке. При этом фаза ВЗП перестает быть произвольной и состояние с бесконечной проводимостью превращается в состояние с конечным сопротивлением.

Рассмотрим далее эффекты соизмеримости ВЗП с решеткой. Пусть  $M$  — наименьшее целое число, удовлетворяющее условию

$$E_{x+M\phi} = E_x \quad (4.4.51)$$

при всех  $x$ . Теперь для учета влияния решетки необходимо обратиться к рассмотрению  $M$  уравнений для функций Грина  $K_{mn}(x, z)$  (где  $1 \leq m, n \leq M$ ), которые аналогичны уравнению (4.4.27). Величину  $\Delta$  необходимо при этом взять в комплексной форме  $\Delta = |\Delta| e^{i\Phi}$ , где фаза  $\Phi$  определяет положение ВЗП по отношению к решетке. Электронные энергии находятся из условия равенства нулю детерминанта матрицы, построенной из коэффициентов при функциях  $K_{mn}(x, z)$ . Согласно Ли и др. [238], зависящий от фазы  $\Phi$  вклад в получающееся секулярное уравнение имеет вид (см. разд. 4.4.3)

$$2|\Delta|^M (\cos M\Phi - 1), \quad (M > 2). \quad (4.4.52)$$

Для малых значений  $\Phi$  выражение (4.4.52) приводит к поправке в энергии в расчете на один электрон порядка  $(|\Delta|^2/E_B)(e|\Delta|/W)^{M-2}(M\Phi)^2/2$ , где  $W$  — ширина электронной зоны и  $e = 2, 718, \dots$ . Рассматривая

эту энергию как потенциальную для гармонического осциллятора, получим частоту пиннинга фазовой моды

$$\omega_T \approx \lambda^{1/2} \omega_Q M (e |A|/W)^{M/2-1}, \quad (4.4.53)$$

которая, как следует из (4.4.31), пропорциональна  $e^{-M/2\lambda}$ . Таким образом, для больших  $M$  пиннинг из-за соизмеримости становится пренебрежимо малым.

Детальный расчет потенциала пиннинга для  $M=3$  приведен в работе Буздина и Булаевского [85]. Фононные дисперсионные кривые для такой системы представлены на рис. 4.26. Отметим также, что слагаемое (4.4.52) в энергии может сделать возможным появление фазовых солитонных волн [182]. Влияние межцепочечного взаимодействия и примесей на фазовую моду рассматривается, например, в работе Бака и Бразовского [26].

В заключение этого раздела покажем, что искажения решетки с волновым вектором  $Q$  должны сопровождаться появлением и их высших гармоник, т.е. смещений с волновыми векторами  $nQ$  ( $n$  — целое число). Рассмотрим для этого соотношение

$$\langle A_{-k} \rangle = -\frac{2g}{\hbar\omega_k \sqrt{N}} \langle \rho_k \rangle, \quad (4.4.54)$$

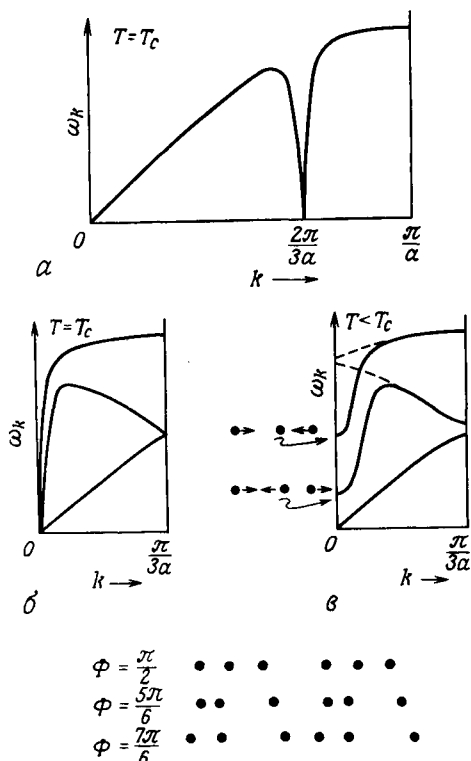
$$\begin{aligned} (\hbar z - E_x) \langle \langle c_x; c_x^\dagger \rangle \rangle_z^+ = \\ = \delta_{xx'} + \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{k>0} \{ \langle A_k \rangle \langle \langle c_{x-k}; c_x^\dagger \rangle \rangle_z^+ + \langle A_{-k} \rangle \langle \langle c_{x+k}; c_x^\dagger \rangle \rangle_z^+ \}, \end{aligned} \quad (4.4.55)$$

которые следуют соответственно из уравнения движения для гейзенберговского оператора и уравнения (4.4.6). Как видно из (4.4.54), если  $\langle A_{\pm Q} \rangle \neq 0$ , то и  $\langle c_{x \pm Q} c_x \rangle \neq 0$ . Однако из (4.4.55) мы можем заключить, что наличие "аномальных" средних  $\langle c_{x \pm Q} c_x \rangle$  приводит к условию  $\langle c_{x \pm nQ} c_x \rangle \neq 0$ . А значит, из (4.4.54) получаем, что также  $\langle A_{\pm nQ} \rangle \neq 0$ .

Таким образом, необходимо решать совокупность уравнений (4.4.54) и (4.4.55). Для соизмеримой системы число их конечно ( $M$  пар), но для несоизмеримой системы оно бесконечно. Системы последнего типа определяются условием, что не существует целых  $M$  и  $N$ , для которых выполнялось бы равенство

$$Ma = N\lambda, \quad (4.4.56)$$

где  $a$  — постоянная решетки, а  $\lambda$  определено в (4.4.1). Влияние гармоник на картину смещений в несоизмеримой системе иллюстрирует-



**Рис. 4.26.** Схематический вид закона дисперсии фононов в (соизмеримом) одномерном металле с электронной зоной, заполненной на  $1/3$  ( $M = 3$ ): *а* — при температуре пайерлсовского перехода  $T_c$  в Brillouinской зоне исходной недеформированной системы; *б* — то же самое, что *а*, но в новой Brillouinской зоне; *в* — при температуре ниже температуры пайерлсовского перехода. Как видно из картины смещений, нижней оптической модой является фазовая мода, несколько выше нее лежит амплитудная мода; штриховой кривой показан обычный закон дисперсии для линейной цепочки с тремя атомами в элементарной ячейке ( $a$  — постоянная решетки). Внизу представлен вид решетки при различных значениях фазы; значения  $\Phi = \pi/2$  и  $\Phi = 7\pi/6$  (которые отличаются лишь простой трансляцией) соответствуют минимуму энергии, а  $\Phi = 5\pi/6$  — максимуму энергии. (Согласно [343] .)

ся на рис. 4.27. Более детально роль гармоник исследована Лукиным [251] и Котани [220]. Среди последних работ, посвященных фононам в системах с ВЗП, отметим статью Наканиси и др. [275].

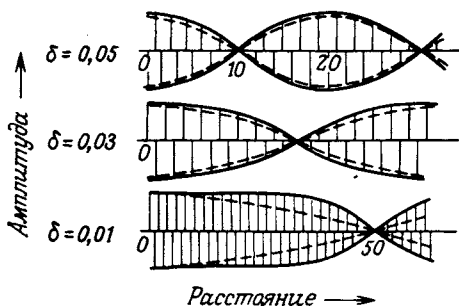


Рис. 4.27. Влияние гармоник на картину смещений в пайерлсовской фазе одномерного несоизмеримого металла при разных значениях величины  $\delta = \pi/a - 2k_F$  ( $\hbar k_F$  — фермиевский импульс,  $a$  — постоянная решетки). Амплитуда смещения  $l$ -го атома, находящегося в точке  $R_l$ ,  $\delta R_l \sim \cos 2k_F R_l$  нормирована на амплитуду смещения нулевого атома. Тонкая сплошная и штриховая линии являются огибающими для атомных смещений соответственно при учете и без учета гармоник. Благодаря гармоникам наблюдается тенденция превращения огибающей из синусоидальной кривой в прямоугольную (т.е. типа антифазной доменной структуры) с бесконечным при  $\delta \rightarrow 0$  (соизмеримая фаза) периодом. (Согласно [220].)

#### 4.4.2. Феноменологическая теория флуктуаций параметра — порядка в пайерлсовской системе

Как отмечалось в предыдущем разделе, в одномерном металле теория среднего поля предсказывает существование при конечной температуре структурного фазового (пайерлсовского) перехода. Но хорошо известно, что флуктуации в одномерной системе с короткодействующими силами делают невозможным фазовые переходы (т.е. установление дальнего порядка) при ненулевой температуре [229]. Здесь, следуя работе Скалапино и др. [333] (см. также [117]), мы учтем флуктуации в рамках обобщенной теории фазовых переходов Гинзбурга — Ландау. Исходным пунктом этого подхода является представление свободной энергии  $F[\psi(x)]$  в качестве функционала от изменяющегося в пространстве параметра порядка  $\psi(x)$ . При рассмотрении флуктуаций усреднение по всем возможным распределениям  $\psi(x)$  производится с помощью функционала энергии  $F[\psi(x)]$ .

В одномерной пайерлсовской системе среднее смещение атома в точке  $x_l$  можно записать как (см. (1.3.60))

$$\langle u(x_l) \rangle = \frac{1}{2} [\Psi(x_l) e^{i2k_F x_l} + \text{к.с.}], \quad (4.4.57)$$

где

$$\Psi(x) = \sum_k \left( \frac{\hbar}{2MN\omega_{2k_F+k}} \right)^{1/2} e^{ikx} \langle b_{2k_F+k} + b_{-(2k_F+k)} \rangle \quad (4.4.58)$$

удобно использовать в качестве параметра порядка при описании пайерлсовского перехода. В пренебрежении флуктуациями

$$\Psi / \left( \frac{\hbar}{2Mg^2\omega_{2k_F}} \right)^{1/2} \text{ совпадает с величиной } \Delta \quad (4.4.26)$$

в приближении среднего поля. При половинном заполнении электронной зоны  $\Psi(x)$  — действительная функция<sup>1)</sup>, поскольку исходные фононы  $2k_F + k$  и  $-2k_F + k$  ( $k_F = \pi/a$ ) эквивалентны. Во всех остальных случаях  $\Psi(x)$  — комплексная функция. Плотность заряда  $\rho(x)$  для ВЗП выражается через параметр порядка следующим образом:

$$\rho = \rho_0 + \alpha \operatorname{Re} (\Psi e^{i2k_F x}), \quad (4.4.59)$$

где  $\rho_0$  — средняя плотность фона, а  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Мы считаем, что, как в теории Ландау фазовых переходов второго рода, свободная энергия имеет следующий вид:

$$F[\Psi(x)] = \int \frac{dx}{L} \left[ a |\Psi(x)|^2 + b |\Psi(x)|^4 + c \left| \frac{d\Psi(x)}{dx} \right|^2 \right], \quad (4.4.60)$$

где  $L$  — период решетки,  $a = a' [(T/T_c) - 1]$  ( $T_c$  — температура пайерлсовского перехода в приближении среднего поля) и  $a', b, c > 0$ . Эти последние коэффициенты могут быть рассчитаны в приближении среднего поля на основе гамильтониана (4.4.2) (см. работу [9]). Отметим, что функционал свободной энергии (4.4.60) описывает систему в отсутствие механизмов пиннинга. При наличии же таких механизмов к нему необходимо добавить соответствующий потенциал пиннинга.

Прежде чем перейти к изучению статических аспектов флуктуаций параметра порядка, кратко остановимся на вопросах динамики этих флуктуаций. Для этого будем рассматривать функционал сво-

<sup>1)</sup> Электрон-электронное взаимодействие (из-за обмена виртуальными фононами или обычное кулоновское) приводит к тому, что параметр порядка для пайерлсовского перехода оказывается комплексным и в случае половинного заполнения электронной зоны [181].

бодной энергии (4.4.60) как эффективный ангармонический потенциал, к которому (чтобы его дополнить до классического гамильтониана) добавим слагаемое, описывающее кинетическую энергию:

$$T = \frac{M}{2} \int \frac{dx}{L} \left| \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \right|^2, \quad (4.4.61)$$

где  $M$  – некоторая масса. Следует заметить, что данный гамильтониан соответствует континуальному пределу ( $L \sum_l \rightarrow \int dx$ ) дискретной модели

$$H = \sum_l \left[ \frac{M}{2} |\dot{\Psi}_l|^2 + a |\Psi_l|^2 + b |\Psi_l|^4 + c \left| \frac{\Psi_l - \Psi_{l+1}}{L} \right|^2 \right], \quad (4.4.62)$$

где  $\psi_l \equiv \psi(x_l)$ . Для действительной  $\psi$  и  $a < 0$  модель (4.4.62) соответствует модели связанных двухъямных потенциалов (4.2.58) (при  $d = 1$ ). В случае комплексной  $\psi$  она описывает одномерную цепочку частиц, находящихся в двумерных ангармонических потенциальных ямах.

Рассмотрим малые колебания амплитуды параметра порядка около ее равновесного значения  $\bar{\psi}$ , определяемого из условия  $\delta F / \delta \psi^*(x) = 0$ .  $\bar{\psi}$  дается выражением

$$\bar{\psi} = \begin{cases} 0, & \text{при } T > T_c, \\ (|a|/2b)^{1/2}, & \text{при } T < T_c. \end{cases} \quad (4.4.63)$$

Для комплексного параметра порядка запишем

$$\Psi(x) = (\bar{\psi} + \delta\Psi(x)) e^{i\Phi(x)} \quad (4.4.64)$$

и линеаризуем уравнение движения

$$\frac{M}{2} \ddot{\Psi}(x) = -\frac{1}{L} \frac{\delta F}{\delta \Psi^*(x)} = -(a + 2b |\Psi(x)|^2) \Psi(x) + c \Psi''(x) \quad (4.4.65)$$

относительно  $\delta\Psi$  и производных  $\Phi$ . В этом приближении мы получим расцепляющиеся уравнения для амплитудных и фазовых колебаний. Соответствующие дисперсионные соотношения для амплитудной и фазовой моды имеют вид

$$\Omega_A^2(k) = \frac{2}{M} \begin{cases} a + ck^2, & \text{при } T > T_c, \\ 2|a| + ck^2, & \text{при } T < T_c, \end{cases} \quad (4.4.66)$$

$$\Omega_P^2(k) = \frac{2}{M} ck^2, \quad \text{при } T < T_c. \quad (4.4.67)$$

Эти законы дисперсии качественно согласуются с дисперсионными соотношениями (4.4.44) и (4.4.45), найденными для несоизмеримой ВЗП. Детальное исследование динамических аспектов модели (4.4.62) методом молекулярной динамики содержится в работе Кёлера и Ли [218].

Обратимся теперь к рассмотрению корреляционной функции параметра порядка

$$\langle \Psi(x) \Psi^*(0) \rangle = \frac{\int \delta \Psi e^{-\beta F[\Psi]} \Psi(x) \Psi^*(0)}{\int \delta \Psi e^{-\beta F[\Psi]}}; \quad (4.4.68)$$

которая при больших  $x$  ведет себя как

$$\langle \Psi(x) \Psi^*(0) \rangle \propto \exp(-|x|/\xi(T)). \quad (4.4.69)$$

здесь  $\xi(T)$  – корреляционная длина, характеризующая размер области спадания корреляций при заданной температуре  $T$ .

С помощью метода оператора переноса функциональное интегрирование в (4.4.68) можно следующим образом свести к задаче на собственные значения [333]. Рассмотрим цепочку длины  $\Lambda$  с  $N$  атомами. Деля  $\Lambda$  на  $N$  сегментов длины  $L$  и используя циклические граничные условия, запишем функцию распределения  $Z = \int \delta \psi e^{-\beta F[\psi]}$  в виде

$$Z = \int \prod_{l=1}^N d\Psi_l e^{-\beta f(\Psi_{l+1}, \Psi_l)} \quad (4.4.70)$$

с

$$f(\Psi_{l+1}, \Psi_l) = a |\Psi_{l+1}|^2 + b |\Psi_{l+1}|^4 + c \left| \frac{\Psi_{l+1} - \Psi_l}{L} \right|^2, \quad (4.4.71)$$

где, как следует из граничных условий,  $\Psi_{N+1} = \Psi_1$ . Для комплексного поля  $d\psi_l = d(\text{Re } \psi_l) d(\text{Im } \psi_l)$ .

Далее мы вводим дополнительную переменную  $\psi_1'$  и записываем

$$Z = \int d\Psi_1' d\Psi_1 d\Psi_2 \dots d\Psi_N \delta(\Psi_1 - \Psi_1') e^{-\beta f(\Psi_1', \Psi_N)} \times \\ \times e^{-\beta f(\Psi_N, \Psi_{N-1})} \dots e^{-\beta f(\Psi_2, \Psi_1)}. \quad (4.4.72)$$

Разлагая  $\delta$ -функцию по полному набору нормированных собственных функций

$$\delta(\Psi_1 - \Psi_1') = \sum_n F_n^*(\Psi_1') F_n(\Psi_1), \quad (4.4.73)$$

мы получим, что

$$Z = \sum_n \int d\Psi_1' \dots d\Psi_N F_n^*(\Psi_1') e^{-\beta f(\Psi_1', \Psi_N)} \dots e^{-\beta f(\Psi_N, \Psi_1)} F_n(\Psi_1). \quad (4.4.74)$$

Это выражение может быть вычислено в явном виде, где  $F_n$  — собственная функция оператора переноса

$$\int d\Psi_l e^{-\beta f(\Psi_{l+1}, \Psi_l)} F_n(\Psi_l) = e^{-\beta \epsilon_n} F_n(\Psi_{l+1}). \quad (4.4.75)$$

При этом получаем

$$Z = \sum_n e^{-(\Lambda/L)\beta \epsilon_n}. \quad (4.4.76)$$

В термодинамическом пределе, когда  $\Lambda \rightarrow \infty$ , величина  $Z$  определяется наименьшим собственным значением  $\epsilon_0$ .

Аналогично с помощью собственных функций  $F_n$  можно записать выражение для корреляционной функции (4.4.68) в виде

$$\langle \Psi(x) \Psi^*(0) \rangle = \sum_n |\langle F_n | \Psi | F_0 \rangle|^2 e^{-\beta \frac{|x|}{L} (\epsilon_n - \epsilon_0)}. \quad (4.4.77)$$

Из (4.4.69) и (4.4.77) находим, что для больших расстояний  $|x| \gg L$  корреляционная длина определяется выражением

$$\xi = L \frac{kT}{\epsilon_1 - \epsilon_0}, \quad (4.4.78)$$

где  $\epsilon_1$  — наименьшее возбужденное состояние, связанное с  $F_0$  посредством матричного элемента  $\langle F_1 | \Psi | F_0 \rangle$ .

Уравнение для собственных значений для оператора переноса (4.4.75) можно свести к уравнению типа уравнения Шредингера следующим образом. Разложим функцию  $F_n(\psi_l)$  в левой части уравнения (4.4.75) в ряд Тейлора

$$\begin{aligned} F_n(\Psi_l) = & F_n(\Psi_{l+1}) + (\Psi_l - \Psi_{l+1}) F_n'(\Psi_{l+1}) + \\ & + \frac{1}{2} (\Psi_l - \Psi_{l+1})^2 F_n''(\Psi_{l+1}) + \dots \end{aligned} \quad (4.4.79)$$

и выполним интегрирование по  $\Psi_l$ . Удерживая лишь ненулевые члены низших порядков по производным, получаем

$$\begin{aligned} \int d\Psi_l e^{-\beta f(\Psi_{l+1}, \Psi_l)} F_n(\Psi_l) = \\ = e^{-\beta(a|\Psi_{l+1}|^2 + b|\Psi_{l+1}|^4)} \sqrt{\frac{\pi L^2}{\beta c}} \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{L^2}{\beta c} \frac{\partial^2}{\partial \Psi_{l+1}^2} \right) F_n(\Psi_{l+1}). \end{aligned} \quad (4.4.80)$$

Записывая член с производной в показателе экспоненты, представим уравнение для собственных значений для оператора переноса (4.4.75) в виде



$$e^{-\beta H} F_n = e^{-\beta \epsilon_n} F_n^2 \quad (4.4.81)$$

с эффективным одночастичным гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{4} \frac{L^2}{\beta^2 c} \frac{\partial^2}{\partial \Psi^2} + a |\Psi|^2 + b |\Psi|^4 - \frac{1}{\beta} \ln \sqrt{\frac{\pi L^2}{\beta c}}, \quad (4.4.82)$$

где для комплексного параметра порядка  $\partial^2 / \partial \Psi^2$  означает

$$\frac{\partial^2}{\partial \Psi^2} \equiv \frac{\partial^2}{\partial (\text{Re } \Psi)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (\text{Im } \Psi)^2} = \frac{\partial^2}{\partial |\Psi|^2} + \frac{1}{|\Psi|} \frac{\partial}{\partial |\Psi|} + \frac{1}{|\Psi|^2} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \quad (4.4.83)$$

с  $\psi = |\psi| e^{i\Phi}$ .

Для действительного параметра порядка  $\psi$  потенциал  $a\psi^2 + b\psi^4$  представлен на рис. 4.28 при двух различных температурах. В случае  $T > T_c$  потенциал имеет единственный минимум при  $\psi = 0$ , а в случае  $T < T_c$  он имеет два минимума при  $\psi_0 = \pm \sqrt{|a|/2b}$ . Эффективная масса в гамильтониане (4.4.82) пропорциональна  $T^{-2}$ . Таким образом, при низких температурах, когда эффективная масса становится большой, низшие собственные значения лежат вблизи дна потенциальной ямы. При этом благодаря туннелированию возникает небольшое расщепление двух низших уровней в  $H$  (рис. 4.28). Для действительного параметра порядка (наполовину заполненная зона; пайерловское искажение удваивает период решетки) получаем, что корреляционная длина  $\xi(T)$  экспоненциально растет с уменьшением температуры; для комплексного параметра порядка  $\xi(T)$  расходится как  $T^{-1}$  при  $T \rightarrow 0$  [117, 238]. Таким образом, в обоих случаях дальний порядок устанавливается лишь при  $T = 0$  К.

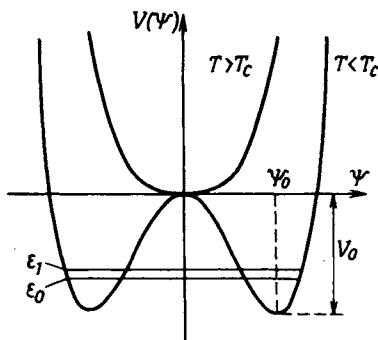


Рис. 4.28. Ангармонический потенциал  $V(\Psi) = a\Psi^2 + b\Psi^4$  с  $a \geq 0$  при  $T \geq T_c$  и туннельное расщепление двух нижних уровней.  $\Psi_0 = [|a|/2b]^{1/2}$  и  $V_0 = a^2/4b$ .

При действительном  $\psi$  величина  $\xi(T)$  обнаруживает резкий рост при  $T = T_c / 4$ . Для реализации подобного поведения и в несоизмеримых системах (комплексная величина  $\psi$ ) был предложен целый ряд различных механизмов (см. работу Блунка [ 50] и цитированную там литературу). Такое поведение находится в хорошем согласии с фактом установления трехмерного упорядоченного состояния в квазиодномерных системах из-за межцепочечного взаимодействия ([ 117] и цитированные там работы). Справедливость замены (4.4.80) уравнением Шредингера с гамильтонианом (4.4.82) исследовали Шнейдер и Столл [ 341].

#### 4.4.3. Статические и динамические свойства несоизмеримых систем вблизи перехода в соизмеримую фазу

В последние годы наблюдается рост интереса к несоизмеримым кристаллам, т.е. кристаллам с периодическим искажением, волновой вектор которого не может быть представлен как простая рациональная дробь от вектора обратной решетки. Кроме одномерных пайерлсовских систем, рассмотренных в разд. 4.4.1 и 4.4.2, существуют еще много других систем с несоизмеримыми фазами – это двумерные системы с волнами зарядовой плотности, системы с волнами спиновой плотности, спиральные магнитные структуры, некоторые сегнетоэлектрики и суперионные проводники, а также некоторые тонкие пленки, несоизмеримые с подложкой.

На рис. 4.27 представлено поведение, которое, вообще говоря, характерно для несоизмеримой структуры. В случае большой разности между двумя периодами (большая величина  $\delta$ ) огибающая поля смещений в основном определяется одной фурье-гармоникой (предел "плоской волны"). Если, однако, эти два периода почти соизмеримы (малая величина  $\delta$ ), то необходим учет высших гармоник поля смещений. В результате картина смещений имеет доменный характер ("доменный", или "солитонный", предел). В последнем случае несоизмеримая структура состоит из больших соизмеримых участков, разделенных узкими несоизмеримыми областями (так называемыми несоизмеримостями), которые можно рассматривать как дефекты.

Как будет показано ниже, несоизмеримости являются решениями синус-уравнения Гордона, т.е. представляют собой солитоны. При

фазовом переходе соизмеримость — несоизмеримость плотность солитонов плавно обращается в нуль, что указывает на фазовый переход второго рода (природа этого перехода еще является предметом дискуссий; см. работы Брюса и др. [76], Обри [22], Новако [284]). Плотность солитонов можно использовать в качестве параметра порядка для этого перехода<sup>1)</sup>.

Здесь мы рассмотрим, следуя подходу работ Покровского и Талапова [308], Теодору и Райса [383], Горовица и др. [183], поведение несоизмеримой системы вблизи точки перехода соизмеримость — несоизмеримость в модели Френкеля — Конторовой. Эта модель представляет собой цепочку атомов, находящихся в синусоидальном потенциальном поле и соединенных пружинками. Потенциальная энергия системы есть

$$V = \frac{\gamma}{2} \sum_l (x_{l+1} - x_l - a)^2 + V_0 \sum_l \cos \frac{2\pi}{b} x_l, \quad (4.4.84)$$

где  $x_l$  — положение  $l$ -го атома. Первоначально данная модель была предложена для описания дислокаций [145]. Она также использовалась при рассмотрении систем с ВЗП [358], тонких пленок на подложках [357], суперионных материалов [41, 299], неупорядоченных систем [300] и т.д. Здесь мы используем эту модель для описания двух взаимодействующих несоизмеримых линейных подрешеток, при этом одна подрешетка (с периодом  $a$ ) испытывает действие внешнего периодического потенциала (с периодом  $b$ ), создаваемого второй подрешеткой.

Рассмотрим потенциальную энергию (4.4.84) для почти соизмеримой ситуации. Обратимся вначале к случаю  $a/b = 1 + \delta$  ( $\delta \ll 1$ ). Сделав преобразование переменной  $x_l$

$$x_l = lb + \frac{b}{2\pi} \Phi_l \quad (4.4.85)$$

и ограничившись рассмотрением континуального предела ( $2\pi b l \equiv x$ ,  $\Phi_l \rightarrow \Phi(x)$ ), представим потенциал (4.4.84) в виде

$$V = \frac{\delta\gamma b^2}{4\pi} \int dx \left[ \left( \frac{d\Phi}{dx} - 1 \right)^2 + \frac{2V_0}{\gamma b^2 \delta^2} (\cos \Phi - 1) \right], \quad (4.4.86)$$

где мы добавили также постоянное слагаемое.

<sup>1)</sup> В простейших случаях несоизмеримая фаза устойчива в температурном интервале  $T_2 < T < T_1$ , т.е. в переходной области между более симметричной (неупорядоченной) фазой ( $T > T_1$ ) и соизмеримой фазой ( $T < T_2$ ). Отметим, что излагаемые здесь представления о переходе соизмеримость — несоизмеримость относятся к переходам в соизмеримые фазы с волновым вектором, который не является так называемым вектором Лифшица (т.е. закон дисперсии мягкой моды в "неупорядоченной" фазе обладает центром инверсии); см. например, работу Брюса и Каули [75].

Рассмотрим теперь случай  $a/b = 1/2 + \delta$  ( $\delta \ll 1$ ). Запишем для этого потенциал (4.4.84) в форме

$$V = \frac{\gamma b^2}{2(2\pi)^2} \sum_l [(\varphi_l - \psi_l + \varepsilon)^2 + (\varphi_l - \psi_{l-1} - \varepsilon)^2] + V_0 \sum_l (\cos \varphi_l - \cos \psi_l), \quad (4.4.87)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \varphi_l &= \frac{2\pi}{b} x_{2l} - \pi 2l, \\ \psi_l &= \frac{2\pi}{b} x_{2l+1} - \pi(2l+1), \\ \varepsilon &= 2\pi\delta. \end{aligned} \right\} \quad (4.4.88)$$

Вводя переменные  $\alpha_l = \varphi_l - \psi_l$  и  $\Phi_l = (\varphi_l + \psi_l)/2$ , получаем следующее выражение для потенциала (4.4.87) в континуальном пределе:

$$V = \frac{\gamma b^2}{(2\pi)^3 \delta} \int dx \left[ \frac{1}{2} (\alpha + \varepsilon)^2 + \frac{1}{2} \left( \alpha - \varepsilon + 2\varepsilon \frac{d\Phi}{dx} \right)^2 - \frac{4\pi^2 V_0 \alpha}{\gamma b^2} \sin \Phi \right], \quad (4.4.89)$$

где мы оставили лишь главные члены (отметим, что  $\alpha$  — малый параметр). Величину  $\alpha$  найдем, минимизируя  $V$ ; в результате

$$\alpha = \frac{2\pi^2 V_0}{\gamma b^2} \sin \Phi - \varepsilon \frac{d\Phi}{dx}. \quad (4.4.90)$$

Подставляя это выражение в (4.4.89), получаем

$$V = \frac{\delta \gamma b^2}{2\pi} \int dx \left[ \left( \frac{d\Phi}{dx} - 1 \right)^2 + \left( \frac{\pi V_0}{\sqrt{2} \gamma b^2 \delta} \right)^2 (\cos 2\Phi - 1) \right]. \quad (4.4.91)$$

Аналогично в общем случае  $a/b = N/M + \delta$  ( $N$  и  $M$  — целые числа) находим

$$V = C \int dx \left[ \left( \frac{d\Phi}{dx} - 1 \right)^2 + Y (\cos M\Phi - 1) \right], \quad (4.4.92)$$

где  $Y \sim V_0^M / \delta^2$ ,  $C$  — постоянная,  $\Phi$  — фаза, описывающая относительное смещение атомов двух подрешеток, которая усреднена по  $M$  последовательным узлам. Сравнивая потенциал лоннинга, даваемый вторым членом в правой части выражения (4.4.92), с (4.4.52), можно сделать вывод, что при описании системы ВЗП с помощью модели

Френкеля — Конторовой необходимо отождествить синусоидальный потенциал с ВЗП [358]. Отметим также, что выражение (4.4.92) и предложенная Макмилланом [264] форма функционала свободной энергии Ландау, который использовался им для описания перехода соизмеримость — несоизмеримость, совпадают. В основе выбора такого вида функционала в [264] лежало постулирование необходимости учитывать лишь фазовую степень свободы (т.е. предположение о постоянстве амплитуды, основанное на том, что энергия, связанная с флуктуациями амплитуды, существенно больше энергии, связанной с флуктуациями фазы).

Сделав замену  $M\Phi = \Theta$ , представим (4.4.92) в виде

$$V = M^{-2}C \int dx \left[ \left( \frac{d\Theta}{dx} - M \right)^2 - 2\zeta(\cos \Theta - 1) \right], \quad (4.4.93)$$

где  $2\zeta = YM^2$ . Чтобы найти равновесную конфигурацию системы, мы минимизируем потенциал  $V$ . При этом в качестве уравнения экстремали получаем не зависящее от времени синус-уравнение Гордона (уравнение маятника)

$$\frac{d^2\Theta}{dx^2} - \zeta \sin \Theta = 0, \quad (4.4.94)$$

или, что эквивалентно,

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{d\Theta}{dx} \right)^2 + \zeta \cos \Theta \right] = 0. \quad (4.4.95)$$

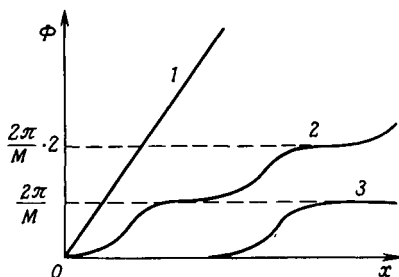
Решение данного уравнения хорошо известно; это

$$x - x_0 = \int_0^{\Theta} \frac{d\Theta'}{(A - 2\zeta \cos \Theta')^{1/2}}, \quad (4.4.96)$$

где  $x_0$  и  $A$  — постоянные интегрирования, причем  $A \leq 2\zeta$ , а  $x_0$  произвольно.

Решение уравнения (4.4.96) схематически представлено на рис. 4.29. Из этого рисунка мы видим, что  $\lambda$  (период  $\cos M\Phi$  как функция  $x$ ) увеличивается с уменьшением  $A$  ( $A > 2\zeta$ ). При  $A \rightarrow 2\zeta + 0$  имеем  $\lambda \rightarrow \infty$  и  $\Theta \rightarrow 0$ , что отвечает соизмеримой фазе.

Величину  $A$  мы найдем, минимизируя потенциальную энергию системы. Для этого подставим (4.4.96) в (4.4.93) и учтем, что  $d\Theta/dx = (A - 2\zeta \cos \Theta)^{1/2}$ . В результате находим (см. работу Булаев-



**Рис. 4.29.** Схематический вид зависимости фазовой переменной от пространственной координаты  $x$  в несоизмеримой системе вблизи перехода соизмеримость – несоизмеримость. Кривые 1, 2, 3 отвечают росту константы  $\zeta$  (см. текст). (Согласно [80].)

ского и Хомского [80])

$$\begin{aligned}
 \frac{VM^2}{C} &= \int dx \left[ A - 2M \frac{d\Theta}{dx} - 4\zeta \cos \Theta \right] = \\
 &= \frac{A}{\lambda} \int_0^\lambda dx \left[ A - 2M \frac{d\Theta}{dx} - 4\zeta \cos \Theta \right] = \\
 &= \frac{A}{\lambda} \left[ A\lambda - 4\pi M - 4\zeta \int_0^{2\pi} \frac{d\Theta \cos \Theta}{(A - 2\zeta \cos \Theta)^{1/2}} \right], \quad (4.4.97)
 \end{aligned}$$

где  $\lambda$  обозначает длину цепочки.

С помощью полных эллиптических интегралов  $K$  и  $E$ , определенных в (4.3.38) и (4.3.39), можем записать период  $\lambda$  и потенциал  $V$  в виде

$$\lambda = \int_0^{2\pi} \frac{d\Theta}{(A - 2\zeta \cos \Theta)^{1/2}} = \frac{2\pi}{\kappa^{1/2}} K(\kappa), \quad (4.4.98)$$

$$\frac{M^2 V}{AC} = A - \frac{2\pi M \zeta^{1/2}}{\kappa K(\kappa)} + 4\zeta \left[ 1 - \frac{2}{\kappa^2} + \frac{2}{\kappa^2} \frac{E(\kappa)}{K(\kappa)} \right], \quad (4.4.99)$$

где  $\kappa = 4\zeta / (A + 2\zeta)$ . При  $\kappa \rightarrow 1$  ( $A \rightarrow 2\zeta$ ) имеем  $E(\kappa) \rightarrow 1$  и  $K(\kappa) \rightarrow \ln \times \times (4/\sqrt{1-\kappa^2})$ . Используя это асимптотическое поведение, находим, что потенциал (4.4.99) имеет минимум при  $A > 2\zeta$  (реализуется струк-

тура доменного типа), если

$$\zeta < \zeta_c = \pi^2 M^2 / 16. \quad (4.4.100)$$

В противном случае ( $\zeta \geq \zeta_c$ ) минимуму соответствует  $A = 2\zeta$  (соизмеримая структура). Переход между этими двумя фазами, вызываемый изменением  $V_0$  с температурой или  $\delta$  с давлением, является непрерывным и при этом  $\lambda \rightarrow \infty$ .

Таким образом, когда периоды двух исходных структур почти соизмеримы, возникающие смещения в цепочке делают ее точно соизмеримой с синусоидальным потенциалом. Область параметров (разность постоянных решетки), в которой реализуется соизмеримая фаза, расширяется с уменьшением силовой постоянной  $\gamma$  цепочки и ростом амплитуды  $V_0$  синусоидального потенциала. Если  $\delta$  превосходит некоторое критическое значение, то основное состояние представляет собой статическую последовательность солитонов (доменных стенок), так называемую солитонную решетку. Отметим, что в отличие от доменных стенок, рассмотренных в разделе 4.3.3, солитонная решетка в нашем случае является основным состоянием системы, а не ее элементарными возбуждениями.

Обратимся теперь к изучению динамического поведения фазы, т.е. фазовой моды, вблизи перехода соизмеримость — несоизмеримость. Соответствующий гамильтониан системы можно получить, добавив в скобках уравнения (4.4.93) слагаемое  $\frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial \Theta}{\partial t} \right)^2$  ( $c$  — скорость фазона в отсутствие эффектов соизмеримости). Классическое уравнение движения при этом

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} - \zeta \sin \Theta = 0. \quad (4.4.101)$$

Будем искать решение данного уравнения в виде (см. (4.3.86))

$$\Theta(x, t) = \Theta_0(x) + \psi(x) e^{i\omega t}, \quad (4.4.102)$$

где  $\Theta_0(x)$  — решение статического уравнения (4.4.94), а функция  $\psi(x) e^{i\omega t}$  предполагается малой по сравнению с  $\Theta_0(x)$ . Подставляя (4.4.102) в (4.4.101) и удерживая лишь линейные по  $\psi$  члены, получаем для  $\psi$  уравнение типа уравнения Шредингера:

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \zeta \cos \Theta_0(x) = \omega^2 \psi. \quad (4.4.103)$$

Это уравнение можно свести к точно решаемому уравнению Ламе (см., например, работу Покровского и Талалова [308]). Отметим, что потенциал в уравнении (4.4.103),  $\zeta \cos \Theta_0(x)$ , периодический (рис. 4.29). Таким образом, используя теорему Блоха, можно записать

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x), \quad (4.4.104)$$

где функция  $u(x)$  — периодическая с периодом  $\lambda$ , а волновой вектор  $k$  лежит в первой зоне Бриллюэна  $-\frac{\pi}{\lambda} < k < \frac{\pi}{\lambda}$ .

Следующее из (4.4.103) и (4.4.104) дисперсионное соотношение для фазовых мод схематически изображено на рис. 4.30. Спектр состоит из двух ветвей, разделенных щелью. Можно считать, что нижняя ветвь характеризует коллективное движение солитонной решетки. Рассмотрим, чтобы показать это, предельный случай  $\zeta \rightarrow \zeta_c$ , когда в системе имеется лишь один солитон. При этом (см. (4.3.6))

$$\Theta_0(x) = 4 \tan^{-1} \exp(-\sqrt{\zeta} x), \quad (4.4.105)$$

что приводит к "потенциалу"  $\zeta [1 - 2/\cosh^2(x\sqrt{\zeta})]$ , которому отвечает связанное состояние с собственной частотой  $\omega^2 = 0$ , соответствующую

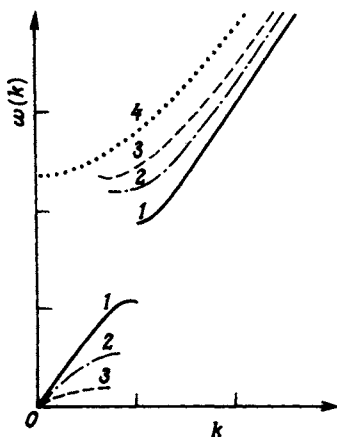


Рис. 4.30. Схематический вид дисперсионного соотношения для фазовых мод в несоизмеримой системе вблизи прехода соизмеримость — несоизмеримость. Кривые 1 — 4 соответствуют уменьшению величины  $\delta$  (разности решеточных периодов) Кривая 4 отвечает  $\delta = 0$ , т.е. соизмеримой фазе. Щель в частотном спектре появляется на волновом векторе  $k = \pi/\lambda$  ( $\lambda$  — размер домена). (Согласно [265].)



щее "трансляционной моде"; см., например, работу Фогеля и др. [144], а также выражения (4.3.88) и (4.3.89). Отметим, что это состояние можно рассматривать, как голдстоуновскую моду, связанную с нарушением непрерывной трансляционной симметрии системы из-за наличия солитона (ср. примечание на с. 295).

Верхнюю ветвь дисперсионной кривой можно рассматривать как фазовые моды внутри соизмеримых доменов. При приближении величины  $\zeta$  и  $\zeta_c$  ( $\zeta > \zeta_c$ ) границы "зоны Бриллюэна" сдвигаются к началу координат. В пределе  $\zeta \rightarrow \zeta_c$  ( $\lambda \rightarrow \infty$  и  $\pi/\lambda \rightarrow 0$ ) остается лишь верхняя ветвь. Щель в спектре при переходе соизмеримость – несоизмеримость плавно обращается в нуль.

Отметим, что изложенная выше теория – это теория среднего поля, т.е. она не учитывает флуктуационные эффекты.

Рассмотренные в этом разделе явления характерны для целого ряда систем, таких, как квазидвумерные системы с ВЗП, системы типа  $2\text{H-TaSe}_2$  [142, 265, 370], квазиодномерные галогениды ТТФ и соединение  $\text{Hg}_{3-8}\text{AsF}_6$  с линейными цепочками ртути [130, 383], системы с " $\omega$ -фазой" типа сплавов  $\text{Zr} - \text{Nb}$  [183], сегнетоэлектрики типа  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  [25, 186], интеркалированный графит [94], квазиодномерные суперионные проводники [314], инертные газы, адсорбированные на графитовую подложку [134, 366].

Физика несоизмеримых систем продолжает оставаться весьма актуальной областью исследований, где постоянно обнаруживаются новые явления, новые материалы и новые проблемы. В заключение этой главы мы кратко охарактеризуем некоторые теоретические вопросы, привлекавшие к себе внимание в последние годы.

Исследования перехода соизмеримость – несоизмеримость в дискретных решетках [23, 79] показали, что рассмотренное выше континуальное приближение хорошо описывает явление для случая слабого синусоидального потенциала (решетки или "подложки"). Дискретность решетки вызывает пиннинг несоизмеримой фазы (пиннинг солитонов) лишь в непосредственной близости к точке перехода несоизмеримой фазы в соизмеримую. Однако если амплитуда синусоидального потенциала превосходит некоторую критическую величину  $V_0^c$ , то солитоны пиннируются из-за дискретности решетки и подвижная несоизмеримая фаза существовать не может. Зависимость периода "адсорбата" при  $U_0 \neq 0$  от значения этого периода при  $V_0 = 0$ , т.е. от  $a$  в (4.4.84), имеет вид ступенчатой кривой (так называемая дьявольская лестница"), поскольку каждая соизмеримая фаза существует лишь в конечном интер-

вале значений периода  $a$ . В противоположность ситуации с  $V_0 \ll V_0^c$  в случае  $V_0 > V_0^c$  "дьявольская лестница" является неполной, так как между любыми двумя соизмеримыми фазами имеется несоизмеримая фаза, что и приводит к размыванию ступенек на описанной выше кривой.

В общем случае, когда ни адсорбат, ни подложку нельзя считать несжимаемыми, характер перехода соизмеримость – несоизмеримость оказывается очень сложным [100, 137]. Этот случай напоминает ситуацию с "дьявольской лестницей".

Вблизи перехода соизмеримость – несоизмеримость важную роль играют также квантовые и тепловые флуктуации [279, 309, 328]. В одномерном случае тепловые флуктуации разрушают соизмеримую фазу при конечных температурах, т.е. система всегда находится в несоизмеримой фазе. В двумерном случае соизмеримая фаза существует, если разность  $\delta$  двух исходных периодов в системе меньше некоторой критической величины, которая линейно убывает с ростом температуры. Это подразумевает, что усиливающиеся флуктуации уменьшают степень соизмеримости. Тепловые флуктуации могут вызвать контакт между соседними доменными стенками, что ограничивает возможные конфигурации доменных стенок. Они могут также ослабить действие потенциала подложки и в результате существенно изменить модуляцию адсорбата в несоизмеримой фазе [93].

Интересно отметить, что все электронные состояния в несоизмеримой системе оказываются локализованными, если амплитуда синусоидального потенциала  $V_0$  превосходит некоторую критическую величину, при меньших же значениях  $V_0$  имеются как локализованные, так и делокализованные состояния [24, 359, 362] (в отличие от ситуации в одномерных неупорядоченных системах, где локализованы все состояния).

Динамику решетки для одномерных несоизмеримых систем изучали Ланге и Янссен [230]. Йоос [199] численными методами исследовал свойства солитонов в дискретной модели Френкеля – Конторовой. В качестве обзора по переходу соизмеримость – несоизмеримость можно рекомендовать работу Виллена [407].

# Приложение 1

## Симметрия кристаллов и динамическая матрица

В этом приложении мы используем теоретико-групповые методы для исследования симметрии и вырождения частот  $\omega_j(\mathbf{k})$  нормальных колебаний. Эти методы позволяют разбить динамическую матрицу на диагональные блоки, после чего существенно облегчаются вычисления любых нормальных колебаний. Предполагается, что читатель знаком с основами теории групп, которые изложены во многих книгах, например в книге Вигнера [420].

### П1.1. Симметрия кристаллов и группы

Рассмотрим бесконечный кристалл или кристалл с периодическими граничными условиями (1.3.32). Преобразования симметрии (см. (1.2.19))  $\{S | \mathbf{t}(S)\}$ , обладающие свойством

$$\{S | \mathbf{t}(S)\} \mathbf{x}(l\kappa) = S\mathbf{x}(l\kappa) + \mathbf{t}(S) \equiv \mathbf{x}(L\kappa), \quad (\text{П1.1})$$

где  $\mathbf{x}(l\kappa)$  есть координата атома  $\kappa$  в элементарной ячейке  $l$  и  $\mathbf{t}(S) = \mathbf{v}(S) + \mathbf{x}(m)$ , совмещают кристалл сам с собой. Здесь  $S$  — ортогональная матрица, представляющая чистое вращение ( $\det |S| \doteq 1$ ) или вращение с инверсией ( $\det |S| \doteq -1$ );  $\mathbf{v}(S)$  обозначает частичную трансляцию, связанную с  $S$ ;  $\mathbf{x}(m)$  обозначает трансляцию на вектор решетки. Эти преобразования образуют группу, "пространственную группу"  $G_S$ . Групповые свойства следуют из правила умножения для двух элементов

$$\{S_1 | \mathbf{t}_1\} \{S_2 | \mathbf{t}_2\} = \{S_1 S_2 | S_1 \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1\} \quad (\text{П1.2})$$

и соотношения, определяющего обратный элемент,

$$\{S | \mathbf{t}\}^{-1} = \{S^{-1} | -S^{-1}\mathbf{t}\}. \quad (\text{П1.3})$$

Операции  $\{E | \mathbf{x}(m)\}$  ( $E$  — единичная операция) образуют группу трансляций  $G_T$ , которая является подгруппой  $G_S$ . Рассматривая сопряжен-

ную к  $\{E | \mathbf{x}(m)\}$  любую операцию из.

$$\{S | \mathbf{v}(S) + \mathbf{x}(n)\}^{-1} \{E | \mathbf{x}(m)\} \{S | \mathbf{v}(S) + \mathbf{x}(n)\} = \{E | \mathbf{x}(m')\}, \quad (\text{П1.4})$$

где  $\mathbf{x}(m') \equiv S^{-1}\mathbf{x}(m)$  есть вектор решетки, легко установить, что группа  $G_T$  оказывается замкнутой относительно сопряжения, т.е. нормальной. Следовательно, группу  $G_S$  можно разбить на классы, смежные к группе  $G_T$ ,

$$G_S = G_T + \{S_2 | \mathbf{v}(S_2)\} G_T + \dots + \{S_p | \mathbf{v}(S_p)\} G_T, \quad (\text{П1.5})$$

т.е. получить фактор-группу  $G_S/G_T = G_F$ , элементами которой являются классы смежности  $\{S | \mathbf{v}(S)\} G_T$ . Группа  $G_F$  изоморфна точечной группе  $G_P$ , определяемой правилом: во всех операциях  $\{S | \mathbf{v}(S)\}$  любые трансляции надо положить равными нулю. Другими словами, элементами группы  $G_P$  являются вращения  $\{S | \mathbf{0}\}$ .

Вообще говоря, ни одна точка в кристалле не обладает симметрией  $G_P$ , за исключением случая, когда все  $\mathbf{v}(S) = \mathbf{0}$ . Частичные трансляции  $\mathbf{v}(S)$  зависят от выбора начала базиса, описывающего положения атомов в ячейке Вигнера – Зейтца ( $\mathbf{x}(\kappa)$  в (1.2.17)). В случае несимморфной пространственной группы все  $\mathbf{v}(S) \neq \mathbf{0}$  независимо от выбора начала отсчета, в то время как в случае симморфной пространственной группы начало отсчета может быть выбрано так, что все  $\mathbf{v}(S) = \mathbf{0}$ . Из всех 230 пространственных групп только 73 симморфны. Кристалл симморфен, если базис элементарной ячейки Вигнера – Зейтца имеет симметрию  $G_P$ .

Все вращения, оставляющие инвариантную решетку Браве, образуют голоэдрическую группу. Если базис имеет симметрию голоэдрической группы, то точечная группа совпадает с голоэдрической группой.

Операции симметрии, которые воспроизводят весь кристалл и оставляют точку  $\mathbf{x}$  фиксированной, образуют узельную группу  $G_{\text{site}}(\mathbf{x})$  этой точки.

Рассмотрим операции симметрии в  $G_S$ , для которых вращательная часть  $S$  обладает свойством (см. (1.3.49))

$$S\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{K}, \quad (\text{П1.6})$$

где  $\mathbf{k}_1$  есть вектор в первой зоне Бриллюэна и  $\mathbf{K}$  – обратный вектор решетки (см. (1.3.50)). Говорят, что множество этих операций симметрии образует "группу  $\mathbf{k}_1$ ",  $G_{\mathbf{k}_1}$  и  $G_{\mathbf{k}_1}$  есть подгруппа  $G_S$ .

Фактически, используя (П1.2), (П1.6), мы находим два любых элемента  $\{R_i | r_i\}, \{R_j | r_j\}$  в  $G_{k_1}$ :

$$\{R_i | r_i\} \{R_j | r_j\} = \{R_i R_j | R_i r_j + r_i\} = \{R_p | r_p\}, \quad (\text{П1.7})$$

где

$$\left. \begin{aligned} R_i k_1 &= k_1 + K_i, & R_j k_1 &= k_1 + K_j, \\ R_p k_1 &= R_i R_j k_1 = R_i(k_1 + K_j) = k_1 + K_j + R_i K_j = k_1 + K_p, \end{aligned} \right\} \quad (\text{П1.8})$$

т.е.  $\{R_p | r_p\}$  есть элемент в  $G_{k_1}$ . Таким образом,  $G_S$  может быть разбита, например, на левые классы смежности  $G_{k_1}$

$$G_S = G_{k_1} + \{P_2 | p_2\} G_{k_1} + \dots + \{P_s | p_s\} G_{k_1}, \quad (\text{П1.9})$$

где  $\{P_i | p_i\}$  обозначают те операции в  $G_S$ , вращательные элементы которых переводят  $k_1$  в вектор, существенно отличающийся от  $k_1$  (т.е. (П1.6) не выполняется для этих операций).

Операции

$$\{P_i | p_i\}, \quad i = 1, \dots, s \quad (\{P_1 | p_1\} \equiv \{E | 0\}),$$

определяются условием

$$P_i k_1 = k_i, \quad i = 1, \dots, s. \quad (\text{П1.10})$$

Множество векторов  $k_1, k_2, \dots, k_s$ , генерируемых условием (П1.10), называют звездой вектора  $k_1$ .

Вращательные элементы  $G_{k_1}$  образуют точечную группу  $G_{k_1}^P$ , которая является подгруппой  $G_P$ .

## П1.2. Симметрия динамической матрицы и мультипликативное представление

При рассмотрении трансформационных свойств динамической матрицы мы будем следовать работе [258]. Отправной точкой будет следующее выражение для динамической матрицы (см. 1.3.38):

$$D_{\alpha\alpha'}(KK' | Sk) = (M_K M_{K'})^{-1/2} \Phi_{\alpha\alpha'}(LK, L'K') e^{-iSk(x(L) - x(L'))}. \quad (\text{П1.11})$$

С помощью (П1.1) и используя (П1.11) мы свяжем узлы  $(LK), (L'K')$  с узлами  $(l\kappa), (l'\kappa')$  и учтем для  $M_K = M_{\kappa}$  условие (1.2.22) и соотношения

$$(Sk) x(L) = k(S^{-1}x(L)), \quad (\text{П1.12})$$

$$S^{-1}x(L) = x(l) - \{S | v(S) + x(m)\}^{-1} x(K) - x(\kappa) \quad (\text{П1.13})$$

(см. (Пл.3), (Пл.1)). В результате получаем

$$D_{\alpha\alpha'}(KK' | \mathbf{S}\mathbf{k}) = \sum_{\alpha_1\alpha_1'\kappa_1\kappa_1'} \Gamma_{\alpha\alpha_1}(K\kappa_1 | \mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}) \times \\ \times D_{\alpha_1\alpha_1'}(\kappa_1\kappa_1' | \mathbf{k}) \Gamma_{\alpha'\alpha_1'}(K'\kappa_1' | \mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}), \quad (\text{Пл.14})$$

где

$$\Gamma_{\alpha\alpha_1}(K\kappa_1 | \mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}) = \\ = S_{\alpha\alpha_1} \delta_{\kappa\kappa_1} \exp(i\mathbf{k}[\{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}^{-1} \mathbf{x}(K) - \mathbf{x}(\kappa_1)]). \quad (\text{Пл.15})$$

В (Пл.15) индексом  $\kappa$  обозначены атомы, которые переводятся в положение  $K$  операцией симметрии  $\{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}$ .

Из (Пл.15) легко доказывается унитарность  $\Gamma$ :

$$\Gamma_{\alpha_1\alpha}^{-1}(\kappa_1 K | \mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}) = \Gamma_{\alpha\alpha_1}^*(K\kappa_1 | \mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}) = \\ = S_{\alpha\alpha_1} \delta_{\kappa\kappa_1} \exp(-i\mathbf{k}[\{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\} \mathbf{x}(K) - \mathbf{x}(\kappa_1)]) = \\ = \Gamma_{\alpha_1\alpha}^{-1}(\kappa_1 K | \mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}). \quad (\text{Пл.16})$$

Поэтому  $D(\mathbf{S}\mathbf{k})$  и  $D(\mathbf{k})$  связаны унитарным преобразованием

$$D(\mathbf{S}\mathbf{k}) = \Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}) D(\mathbf{k}) \Gamma^+(\mathbf{k}, \{\mathbf{S} | \mathbf{v}(\mathbf{S}) + \mathbf{x}(m)\}). \quad (\text{Пл.17})$$

Поскольку унитарное преобразование не изменяет собственные значения матрицы, для частот нормальных колебаний можно записать

$$\omega_j^2(\mathbf{S}\mathbf{k}) = \omega_j^2(\mathbf{k}), \quad (\text{Пл.18})$$

т.е.  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  имеет симметрию точечной группы пространственной группы (см. (1.3.48)).

В дальнейшем мы обозначим через  $R$  вращательные элементы симметричных преобразований пространственной группы  $G_{\mathbf{k}}$ . Учитывая периодичность динамической матрицы

$$D(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = D(\mathbf{k}), \quad (\text{Пл.19})$$

которая следует из определения (1.3.38), для операций симметрии  $\{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{x}(m)\}$  из (Пл.17) получаем

$$D(\mathbf{k}) = \Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{x}(m)\}) D(\mathbf{k}) \Gamma^+(\mathbf{k}, \{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{x}(m)\}), \quad (\text{Пл.20})$$

т.е. унитарные матрицы  $\Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{x}(m)\})$  коммутируют с динамической матрицей. Как показано в работе [258], матрицы  $\Gamma$  подчиняются правилу умножения

$$\Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R}_1 | \mathbf{v}(\mathbf{R}_1) + \mathbf{x}(m_1)\} \{\mathbf{R}_2 | \mathbf{v}(\mathbf{R}_2) + \mathbf{x}(m_2)\}) = \\ = \Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R}_1 | \mathbf{v}(\mathbf{R}_1) + \mathbf{x}(m_1)\}) \Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R}_2 | \mathbf{v}(\mathbf{R}_2) + \mathbf{x}(m_2)\}), \quad (\text{Пл.21})$$

т.е. они дают представление с размерностью  $3r$  ( $r$  — число атомов в

элементарной ячейке) группы  $G_{\mathbf{k}}$ , по отношению к которой матрица  $D(\mathbf{k})$  инвариантна. По отношению к матрице  $D(\mathbf{k})$  матрицы  $\Gamma$  играют точно такую же роль, какую по отношению к гамильтониану играют операции симметрии, оставляющие его инвариантным [420]. Как и в последнем случае, свойство (П1.20) значительно облегчает решение задачи определения собственных значений динамической матрицы.

Для дальнейшего анализа отметим, что любой элемент  $G_{\mathbf{k}}$ ,  $\{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{x}(m)\}$  может быть записан в виде

$$\{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{x}(m)\} = \{E | \mathbf{x}(m)\} \{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R})\}. \quad (\text{П1.22})$$

Здесь первый член в правой части описывает чистую трансляцию на вектор решетки. Поскольку  $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}(m))$  есть соответствующее представление трансляций, мы можем записать

$$\Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R} | \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{x}(m)\}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}(m)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}(\mathbf{R})} T(\mathbf{k}, \mathbf{R}). \quad (\text{П1.23})$$

Матрицы  $T(\mathbf{k}, \mathbf{R})$ , определенные в (П1.23), дают унитарное неприводимое мультипликативное представление с размерностью  $3r$  для точечной группы  $G_{\mathbf{k}}^P$ . Чтобы убедиться в этом, мы используем (П1.23)

$$\Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R}_i | \mathbf{v}(\mathbf{R}_i)\}) \Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R}_j | \mathbf{v}(\mathbf{R}_j)\}) = \left. \begin{aligned} &= e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{v}(\mathbf{R}_i) + \mathbf{v}(\mathbf{R}_j))} T(\mathbf{k}, \mathbf{R}_i) T(\mathbf{k}, \mathbf{R}_j) \end{aligned} \right\} \quad (\text{П1.24})$$

и

$$\Gamma(\mathbf{k}, \{\mathbf{R}_i | \mathbf{v}(\mathbf{R}_i)\}) \{\mathbf{R}_j | \mathbf{v}(\mathbf{R}_j)\} = \left. \begin{aligned} &= e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}(\mathbf{R}_j)} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{v}(\mathbf{R}_i) + \mathbf{v}(\mathbf{R}_j))} T(\mathbf{k}, \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j), \end{aligned} \right\} \quad (\text{П1.25})$$

где

$$\mathbf{K} = \mathbf{R}_i^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k}. \quad (\text{П1.26})$$

Из (П1.21), (П1.24) и (П1.25) находим

$$T(\mathbf{k}, \mathbf{R}_i) T(\mathbf{k}, \mathbf{R}_j) = e^{-i(\mathbf{R}_i^{-1}\mathbf{k} - \mathbf{k})\mathbf{v}(\mathbf{R}_j)} T(\mathbf{k}, \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j). \quad (\text{П1.27})$$

Из этих уравнений следует, что матрицы  $T(\mathbf{k}, \mathbf{R})$  дают представление группы  $G_{\mathbf{k}}^P$ . Если мы рассматриваем несимморфные группы (по крайней мере один  $\mathbf{v}(\mathbf{R}) \neq \mathbf{0}$ !) или значения  $\mathbf{k}$  на поверхности зоны Бриллюэна, то из-за экспоненциального множителя в (П1.27) это представление не является представлением в обычном смысле. Из-за этого множителя матрицы  $T(\mathbf{k}, \mathbf{R})$  образуют так называемое мультипликативное представление группы  $G_{\mathbf{k}}^P$ .

С помощью (П1.20) и (П1.25) инвариантность  $D(\mathbf{k})$  по отношению к преобразованиям пространственной группы можно записать в виде

$$D(\mathbf{k}) = T(\mathbf{k}, \mathbf{R}) D(\mathbf{k}) T^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{R}). \quad (\text{П1.28})$$

Это уравнение или эквивалентное ему (П1.20) могут быть использованы для определения независимых ненулевых элементов динамической матрицы  $D(\mathbf{k})$ .

### П1.3. Классификация нормальных колебаний и блочная диагонализация динамической матрицы

В отсутствие случайного вырождения собственные функции гамильтониана, связанные с данным собственным значением, соответствуют неприводимому представлению по отношению к преобразованиям, оставляющим гамильтониан инвариантным (см., например, [420]). В полной аналогии собственные векторы динамической матрицы  $D(\mathbf{k})$ , связанные с данным собственным значением, преобразуются по неприводимому представлению относительно преобразований симметрии  $T(\mathbf{k}, R)$ , определенных в (П1.24).

Применяя операцию  $T(\mathbf{k}, R)$  к уравнению для собственных значений (1.3.41), получаем для каждого преобразования  $R$  из  $G_k^P$

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) T(\mathbf{k}, R) e(\mathbf{k}j) = D(\mathbf{k}) T(\mathbf{k}, R) e(\mathbf{k}j), \quad (\text{П1.29})$$

где мы использовали (П1.28). Согласно (П1.29),  $T(\mathbf{k}, R) e(\mathbf{k}j)$  есть линейная комбинация линейно независимых собственных векторов, связанных с собственным значением  $\omega_j^2(\mathbf{k})$ . Заметим, что матрица  $D(\mathbf{k})$  имеет  $3r$  собственных значений  $\omega_j^2(\mathbf{k})$  для фиксированного  $\mathbf{k}$ , но не все они различны. Ниже для удобства мы заменим один индекс  $j$  на двойной индекс  $\rho\lambda$ , где  $\rho$  нумерует различные собственные значения  $D(\mathbf{k})$  для данного  $\mathbf{k}$  и  $\lambda = 1, 2, \dots, d^{(\rho)}$  нумерует различные собственные векторы, связанные с собственным значением  $\omega^2(\mathbf{k})$ . Величина  $d^{(\rho)}$  есть степень вырождения  $\omega^2(\mathbf{k})$ . Теперь мы можем записать

$$T(\mathbf{k}, R) e(\mathbf{k}\rho\lambda) = \sum_{\lambda'=1}^{d^{(\rho)}} \tau_{\lambda\lambda'}^{(\rho)}(\mathbf{k}, R) e(\mathbf{k}\rho\lambda'), \quad (\text{П1.30})$$

где  $\tau_{\lambda\lambda'}^{(\rho)}(\mathbf{k}, R)$  есть матричный элемент унитарного неприводимого мультипликативного представления размерности  $d^{(\rho)}$  с теми же множителями, что и в представлении, даваемом  $T(\mathbf{k}, R)$  [250]. Следовательно, собственные значения и собственные векторы матрицы  $D(\mathbf{k})$  можно классифицировать с помощью неприводимого мультипликативного представления  $G_k^P$ . Вырождение  $d^{(\rho)}$  дается размерностью неприводимого мультипликативного представления с индексом  $\rho$ .



Разложение приводимого представления  $G_{\mathbf{k}}^P$  (даваемого  $T(\mathbf{k}, R)$ ) по неприводимым представлениям  $\tau^{(\rho)}(\mathbf{k}, R)$  производится с помощью хорошо известной формулы (см. [420]).

$$m^{(\rho)} = \frac{1}{h} \sum_{\mathbf{R}} \chi(\mathbf{k}, \mathbf{R}) \chi^{(\rho)*}(\mathbf{k}, \mathbf{R}), \quad (\text{П1.31})$$

которая показывает, сколько раз неприводимое представление  $\tau^{(\rho)}(\mathbf{k}, R)$  содержится в  $T(\mathbf{k}, R)$ . Здесь  $\chi(\mathbf{k}, R)$  есть характер  $T(\mathbf{k}, R)$  и  $\chi^{(\rho)}(\mathbf{k}, R)$  есть характер  $\tau^{(\rho)}(\mathbf{k}, R)$ . Число  $h$  обозначает порядок  $G_{\mathbf{k}}^P$ . Поскольку возможен случай  $m^{(\rho)} > 1$ , то удобно ввести дополнительный индекс  $\mu = 1, 2, \dots, m^{(\rho)}$ , нумерующий различные собственные значения, соответствующие неприводимому представлению  $\rho$ . Теперь уравнение для собственных значений (1.3.41) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \omega_{\rho\mu}^2(\mathbf{k}) e(\mathbf{k}\rho\lambda\mu) &= D(\mathbf{k}) e(\mathbf{k}\rho\lambda\mu), \\ \lambda &= 1, 2, \dots, d^{(\rho)}; \quad \mu = 1, 2, \dots, m^{(\rho)}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{П1.32})$$

Так называемые нормальные координаты играют важную роль в вычислениях динамики кристалла. Они описывают совокупность таких смещений атомов в элементарной ячейке, которые обладают определенной симметрией. Если вместо обычных декартовых координат смещений атомов используются нормальные координаты, динамическая матрица приобретает простой блочный вид, который зачастую существенно упрощает решение задачи на собственные значения.

Для определения нормальных координат, которые преобразуются под действием  $T(\mathbf{k}, R)$  согласно неприводимому представлению  $\tau^{(\rho)}(\mathbf{k}, R)$ , мы определим по аналогии с хорошо известным оператором проектирования [420] оператор

$$P_{\lambda\lambda'}^{(\rho)}(\mathbf{k}) = \frac{d^{(\rho)}}{h} \sum_{\mathbf{R}} \tau_{\lambda\lambda'}^{(\rho)}(\mathbf{k}, \mathbf{R}) T(\mathbf{k}, \mathbf{R}). \quad (\text{П1.33})$$

Применяя его к вектору-столбцу  $\Psi$  размерности  $3r$ , получим величину

$$\Psi(\mathbf{k}\rho\lambda) = P_{\lambda\lambda'}^{(\rho)}(\mathbf{k}) \Psi, \quad (\text{П1.34})$$

которая преобразуется, согласно [258], как

$$T(\mathbf{k}, R) \Psi(\mathbf{k}\rho\lambda) = \sum_{\lambda'=1}^{d^{(\rho)}} \tau_{\lambda\lambda'}^{(\rho)}(\mathbf{k}, R) \Psi(\mathbf{k}\rho\lambda'). \quad (\text{П1.35})$$

Сравнивая (П1.35) с (П1.30), убеждаемся, что  $\Psi(\mathbf{k}\rho\lambda)$  преобразуется как  $e(\mathbf{k}\rho\lambda)$ , т.е. вектор  $\Psi(\mathbf{k}\rho\lambda)$  должен быть линейной комбинацией

собственных векторов  $e(k\rho\lambda\mu)$ :

$$\Psi(k\rho\lambda) = \sum_{\mu=1}^{m^{(\rho)}} c_{\mu} e(k\rho\lambda\mu). \quad (\text{П1.36})$$

Симметричные соображения не позволяют определить коэффициенты  $c_{\mu}$ . Они зависят от специфики динамической матрицы  $D(k)$ . Только если  $m^{(\rho)} = 1$ , получаем  $c_{\mu} = 1$  и  $\Psi$  есть точный собственный вектор  $D(k)$ .

Чтобы упростить динамическую матрицу мы должны найти  $m^{(\rho)}$  линейно независимых векторов, содержащихся в  $\Psi(k\rho\lambda)$ . Можно поступить, например, следующим образом [423]. В (П1.33) возьмем без потери общности  $\lambda' = \lambda$  и при соответствующем выборе векторов  $\Psi$  получим набор из следующих  $3r$  векторов:

$$P_a^{(\rho)}(k\lambda) = \frac{d^{(\rho)}}{h} \sum_R \tau_{\lambda\lambda}^{(\rho)}(kR) * t_a(k, R), \quad a = 1, 2, \dots, 3r, \quad (\text{П1.37})$$

где  $t_a(k, R)$  есть вектор столбца  $a$  матрицы  $T(k, R)$ . Из этих  $3r$  векторов линейно независимые ортогональные векторы (нормальные координаты)  $\Psi(k\rho\lambda\mu)$  всего их  $m^{(\rho)}$  могут быть найдены с помощью процедуры ортогонализации Шмидта.

Векторы  $\Psi(k\rho\lambda\mu)$  обладают следующим свойством: любой матричный элемент динамической матрицы  $D(k)$ , или эквивалентной матрицы  $T^{-1}(k, R) D(k) T(k, R)$ , взятый между векторами  $\Psi(k\rho\lambda\mu)$  и  $\Psi(k\rho\lambda'\mu')$ , равен нулю, если только не выполнено условие  $\rho' = \rho$  и  $\lambda' = \lambda$ , т.е.

$$\begin{aligned} \bar{D}(k | \rho\lambda\mu; \rho'\lambda'\mu') &\equiv \sum_{\substack{\kappa \\ \kappa' \alpha}} \Psi_{\alpha}(\kappa | k\rho\lambda\mu) * D_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa' | k) \Psi_{\alpha'}(\kappa' | k\rho'\lambda'\mu') = \\ &= \frac{1}{d^{(\rho)}} \delta_{\rho\rho'} \delta_{\lambda\lambda'} \sum_{\sigma=1}^{d^{(\rho)}} \bar{D}(k | \rho\sigma\mu; \rho'\sigma\mu'), \end{aligned} \quad (\text{П1.38})$$

Результат (П1.38) можно доказать, если использовать (П1.28), (П1.35) и ортогональность неприводимых мультипликативных представлений

$$\sum_R \tau_{\lambda\lambda_1}^{(\rho)}(k, R) * \tau_{\lambda_1\lambda'}^{(\rho')}(k, R) = \frac{h}{d^{(\rho)}} \delta_{\rho\rho'} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\lambda_1\lambda_1'}. \quad (\text{П1.39})$$

Согласно (П1.38),  $\bar{D}(k | \rho\lambda\mu; \rho\lambda\mu')$  не зависит от  $\lambda$ . Если построить унитарную матрицу  $U(k)$ , столбцами которой являются векторы  $\Psi(k\rho\lambda\mu)$ , получим

$$U^{-1}(k) D(k) U(k) = \bar{D}(k), \quad (\text{П1.40})$$

где

$$\bar{D}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \bar{D}^{(1)}(\mathbf{k}) & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \bar{D}^{(2)}(\mathbf{k}) & 0 & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad (\text{П1.41})$$

с

$$\bar{D}^{(\rho)}(\mathbf{k} | \mu\mu') = \sum_{\alpha\alpha'} \psi_{\alpha}(\alpha | \mathbf{k}\rho\lambda\mu)^* D_{\alpha\alpha'}(\alpha\alpha' | \mathbf{k}) \psi_{\alpha'}(\alpha' | \mathbf{k}\rho\lambda\mu'). \quad (\text{П1.42})$$

и  $\bar{D}^{(\rho)}(\mathbf{k})$  есть матрица  $m^{(\rho)} \times m^{(\rho)}$ . Она встречается  $d^{(\rho)}$  раз на диагонали  $\bar{D}(\mathbf{k})$ . Поскольку унитарное преобразование не меняет собственных значений матрицы, блочно диагональная матрица  $\bar{D}(\mathbf{k})$  имеет те же самые собственные значения, что и  $D(\mathbf{k})$ . Собственные значения  $\bar{D}^{(\rho)}(\mathbf{k})$  дают как раз те  $m^{(\rho)}$  значений квадратов частот нормальных колебаний неприводимого представления с номером  $\rho$  группы  $G_{\mathbf{k}}^P$ , которые вырождены  $d^{(\rho)}$  раз.

Отметим, что вырождение нормальных колебаний может быть связано не только с высокой размерностью неприводимых представлений  $G_{\mathbf{k}}^P$ , но и с симметрией относительно обращения времени [258].

Примеры других применений теории групп к исследованию динамики решетки читатель может найти в монографии [45], где исследована проблема правил отбора для инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Проблема определения нормальных координат исследована детально в [169].

Теория групп может быть использована также для изучения динамики несоизмеримых кристаллов (т.е. кристаллов с периодически модулированными искажениями, волновой вектор которых не составляет простую рациональную часть от обратного вектора решетки, см. разд. 4.4). С этой целью несоизмеримый кристалл рассматривается как двухкомпонентная система, причем одна компонента описывает основную структуру, а другая — деформации. Относительные движения между этими двумя компонентами описываются введением дополнительных размерностей пространства. Соответствующую группу симметрии таких систем называют группой суперпространства, т.е. кристаллографической пространственной группой в пространстве с размерностью больше трех (максимально шесть) [193, 194, 318].

Примеры применения теории групп для исследования колебаний в твердых телах с изолированными дефектами читатель найдет в [257].

# Приложение 2

## Линейный отклик электронов в кристалле на электромагнитное поле

Мы выведем здесь основные формулы, описывающие отклик кристалла на электромагнитное поле. Эти формулы нужны для построения микроскопической теории фононов (см. разд. 1.6). Рассмотрим внешнее электромагнитное поле (описываемое электрическим полем  $\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  и магнитным полем  $\mathbf{B}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ , порождаемое плотностью внешнего заряда  $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  и тока  $\mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  соответственно. При этом положим, что внешнее поле индуцирует в среде (кристалле) плотности заряда  $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$  и тока  $\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ , которые, со своей стороны, являются источниками электромагнитного поля  $\mathbf{E}^{\text{ind}}$  и  $\mathbf{B}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ .

Внутреннее поле в кристалле

$$\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{П2.1})$$

$$\mathbf{B}^{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{П2.2})$$

удовлетворяет уравнениям Максвелла

$$\nabla \mathbf{E}^{\text{int}} = 4\pi(\rho^{\text{ext}} + \rho^{\text{ind}}), \quad \nabla \mathbf{B}^{\text{int}} = 0, \quad (\text{П2.3}), (\text{П2.4})$$

$$\nabla \times \mathbf{E}^{\text{int}} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}^{\text{int}}, \quad \nabla \times \mathbf{B}^{\text{int}} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}}^{\text{int}} + \frac{4\pi}{c} \{\mathbf{j}^{\text{ext}} + \mathbf{j}^{\text{ind}}\} \quad (\text{П2.5}), (\text{П2.6})$$

Полное микроскопическое поле в среде  $\mathbf{E}^{\text{micr}}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{B}^{\text{micr}}(\mathbf{r}, t)$  является суммой внутреннего поля  $\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{B}^{\text{int}}(\mathbf{r}, t)$  и равновесного поля  $\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{B}^{\text{eq}}(\mathbf{r})$ , которое существует в кристалле в отсутствие внешнего поля. Если предположить отсутствие постоянного магнитного момента в системе, то  $\mathbf{B}^{\text{eq}}(\mathbf{r})$  исчезает. Поле  $\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{r})$  порождается равновесной плотностью заряда  $\rho^{\text{eq}}(\mathbf{r})$ . Из соображений нейтральности следует, что среднее значение по объему элементарной ячейки от величин  $\rho^{\text{eq}}(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{E}^{\text{eq}}(\mathbf{r})$  обращается в нуль.

Чтобы получить замкнутую систему уравнений для внутреннего электромагнитного поля, мы должны дополнить (П2.3) – (П2.6) уравнениями, связывающими  $j^{\text{ind}}$  и  $e^{\text{ind}}$  с внутренним электромагнитным полем

$$j^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d\mathbf{r}' \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}', t'), \quad (\text{П2.7})$$

где  $\sigma$  – не зависящая от поля величина, называемая микроскопическим тензором проводимости. Соответствующее соотношение для  $e^{\text{ind}}$  может быть получено из (П2.7) с помощью уравнения непрерывности. Взяв преобразование Фурье от (П2.7), получаем

$$j^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{q}'} \sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.8})$$

При выводе (П2.8) мы учитываем тот факт, что преобразование Фурье величины  $A(\mathbf{r}, t)$  имеет вид

$$A(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} A(\mathbf{q}, \omega), \quad (\text{П3.9})$$

$$A(\mathbf{q}, \omega) = \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)} A(\mathbf{r}, t), \quad (\text{П2.10})$$

где  $V$  – объем примитивной ячейки. Для кристалла  $V$  – параллелепипед, грани которого определяются векторами  $L\mathbf{a}_1$ ,  $L\mathbf{a}_2$ ,  $L\mathbf{a}_3$  (см. разд. 1.3), а волновой вектор  $\mathbf{q}$  дается равенством

$$\mathbf{q} = \frac{m_1}{L} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{L} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{L} \mathbf{b}_3, \quad m_i - \text{целое число } (i = 1, 2, 3), \quad (\text{П2.11})$$

где  $\mathbf{b}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) – единичные векторы обратной решетки. Соотношения (П2.9), (П2.10) легко проверить с помощью условий ортогональности и полноты для плоских волн

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q})\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}, \quad (\text{П2.12})$$

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{П2.13})$$

При выводе (П2.8) мы также использовали

$$\sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \frac{1}{V} \int_V \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \int d(t - t') \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \mathbf{q}'\mathbf{r}' - \omega(t - t'))}. \quad (\text{П2.14})$$

Трансляционная симметрия кристалла подразумевает, что

$$\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \sigma(\mathbf{r} + \mathbf{x}(l), \mathbf{r}' + \mathbf{x}(l), t - t') \quad (\text{П2.15})$$

( $\mathbf{x}(l)$ ) – вектор решетки), а значит, фурье-образ такого тензора отклика, как  $\sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega)$ , не равен нулю лишь в том случае, когда  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}'$  отличаются на вектор обратной решетки. Таким образом, мы имеем

$$\sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \sigma(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega), \quad (\text{П2.16})$$

где  $\mathbf{k}$  – вектор, ограниченный первой зоной Бриллюэна, а  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{K}'$  – векторы обратной решетки. В дальнейшем мы будем использовать обозначения  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ ,  $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}'$ .

Как уже отмечалось в разд. 1.5, при исследовании электродинамики кристалла макроскопические величины получаются при усреднении соответствующих микроскопических величин по объему элементарной ячейки, что эквивалентно пренебрежению всех фурье-компонент с  $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$ .

Для слабых полей плотность индуцированного тока связана с полем  $\mathbf{E}$  с помощью макроскопического тензора проводимости:

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma^{\text{M}}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega). \quad (\text{П2.17})$$

Усредняя (П2.8), мы получаем

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}'} \sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega). \quad (\text{П2.18})$$

Если пренебречь поправками на локальное поле (т.е. заменить действующее внутреннее поле на его среднее значение) и учесть, что макроскопическое электрическое поле дается средним значением  $\mathbf{E}^{\text{int}}$ , так как среднее значение  $\mathbf{E}^{\text{eq}}$  обращается в нуль, то из (П2.17), (П2.18) следует

$$\sigma^{\text{M}}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega). \quad (\text{П2.19})$$

Поправки на локальное поле могут быть учтены, если выразить фурье-компоненты  $\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega)$  через  $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ . Для этого перепишем (П2.5) и (П2.6) в виде

$$\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{K}(\mathbf{q}, \omega) [\mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + \mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)], \quad (\text{П2.20})$$

а соответствующие уравнения для внешнего поля – в виде

$$\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{K}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (\text{П2.21})$$

Величина  $\mathbf{K}(\mathbf{q}, \omega)$  – тензор, определяемый равенством (1.5.40), и здесь мы воспользовались той же самой процедурой, что и в разд. 1.5 при выводе (1.5.39) из (1.5.31), (1.5.32). Подставляя (П2.21) и (П2.8) в (П2.20), имеем

$$\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{q}'} \Theta^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{q}', \omega), \quad (\text{П2.22})$$

где  $\Theta^{-1}$  – тензор, обратный величине

$$\Theta(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{K}(\mathbf{q}, \omega) \sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) + \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \mathbf{1}, \quad (\text{П2.23})$$

определяемой уравнением

$$\sum_{\mathbf{q}''} \Theta^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'', \omega) \Theta(\mathbf{q}'', \mathbf{q}', \omega) = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \mathbf{1}. \quad (\text{П2.24})$$

Используя равенство (П2.22) дважды и учитывая, что  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  является макроскопической величиной, из (П2.17) и (П2.18) мы получаем

$$\sigma^{\mathbf{M}}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}} \sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega) \Theta^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k}, \omega) [\Theta^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega)]^{-1}. \quad (\text{П2.25})$$

Это выражение формально учитывает поправки на локальное поле.

Введем теперь два других тензора отклика

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{q}'} \tilde{\sigma}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{q}', \omega), \quad (\text{П2.26})$$

$$\mathbf{j}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\omega}{4\pi i} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{T}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.27})$$

Тензор  $\tilde{\sigma}$  называется микроскопическим тензором внешней проводимости. Чтобы получить соотношение между  $\sigma$ ,  $\tilde{\sigma}$  и  $\mathbf{T}$ , подставим (П2.27) и (П2.8) в (П2.20), что приводит к равенству

$$\mathbf{T}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) + \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \mathbf{K}^{-1}(\mathbf{q}, \omega), \quad (\text{П2.28})$$

а с помощью (П2.23) – к равенству

$$\mathbf{T}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \mathbf{K}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \Theta(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.29})$$

Соотношение между  $\mathbf{T}$  и  $\tilde{\sigma}$  можно получить, используя (П2.27), (П2.20), (П2.21) и (П2.26):

$$\frac{4\pi i}{\omega} \tilde{\sigma}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \mathbf{K}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \mathbf{K}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{T}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \mathbf{K}^{-1}(\mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.30})$$

Таким образом,  $\sigma$  и  $\mathbf{T}$  могут быть сведены к  $\tilde{\sigma}$ .

Выведем сейчас способ вычисления  $\tilde{\sigma}$  с помощью теории линейного отклика. С этой целью рассмотрим индуцированную плотность

тока, которая дается выражением

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \text{Sp} \{ \hat{\rho}(t) \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \}. \quad (\text{П2.31})$$

Здесь  $\hat{\rho}(t)$  — статистический оператор кристалла в присутствии внешнего электромагнитного поля. Он удовлетворяет уравнению движения

$$\dot{\hat{\rho}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \mathcal{H}], \quad (\text{П2.32})$$

где  $\mathcal{H}$  — гамильтониан кристалла во внешнем поле;  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  — оператор плотности тока во внешнем поле:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}) - \frac{e}{mc} \varrho(\mathbf{r}) \mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{П2.33})$$

где  $e$  — заряд электрона,  $m$  — масса, а  $c$  — скорость света;  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  — оператор плотности тока в отсутствие поля

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{e}{2m} \sum_n \{ \mathbf{p}_n, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \} \quad (\text{П2.34})$$

( $\mathbf{p}_n$ ,  $\mathbf{r}_n$  — операторы импульса и координаты  $n$ -го электрона соответственно);  $\varrho(\mathbf{r})$  — оператор плотности заряда

$$\varrho(\mathbf{r}) = e \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad (\text{П2.35})$$

а  $\mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  — вектор-потенциал внешнего электромагнитного поля. Используя кулоновскую калибровку (обращающую в нуль скалярный потенциал), которая и будет использована в дальнейшем, мы имеем

$$\mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = -c \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t'). \quad (\text{П2.36})$$

Чтобы решить уравнение (П2.32), разобьем  $\mathcal{H}$  следующим образом:

$$\mathcal{H}(t) = H + H'(t), \quad (\text{П2.37})$$

где  $H$  — гамильтониан кристалла, а  $H'(t)$  — малая поправка, описывающая взаимодействие кристалла с внешним полем. Предполагается, что  $H'$  включается адиабатически при  $t \rightarrow -\infty$ . Мы имеем

$$\hat{\rho}(t) \simeq \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1(t), \quad (\text{П2.38})$$

где  $\hat{\rho}_0 \sim (H')^0$  — равновесный статистический оператор, а  $\hat{\rho}_1 \sim H'$  — поправка первого порядка, удовлетворяющая уравнению

$$\dot{\hat{\rho}}_1 = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}_0, H'] + \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}_1, H]. \quad (\text{П2.39})$$

Это уравнение легко решить, используя представление взаимодействия



$\hat{e}_1^I = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) \hat{e}_1 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right)$ . В результате находим

$$\hat{e}(t) = \hat{e}_0 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[ \hat{e}_0, e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t')} H'(t') e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t')} \right]. \quad (\text{П2.40})$$

Оператор взаимодействия  $H'$  дается выражением

$$\left. \begin{aligned} H'(t) &= \frac{1}{2m} \sum_n \left[ \left( \mathbf{p}_n - \frac{e}{c} \mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}_n, t) \right)^2 - \mathbf{p}_n^2 \right] \simeq \\ &\simeq -\frac{1}{c} \int d\mathbf{r} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \right\} \quad (\text{П2.41})$$

где в последней строке оставлены только члены, линейные по полю.

Подставляя (П2.33), (П2.36), (П2.40) и (П2.41) в (П2.31), мы получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) &= \frac{e}{m} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t') + \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int d\mathbf{r}' \langle [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t')] \rangle \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}', t''). \end{aligned} \quad (\text{П2.42})$$

Здесь

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} \mathbf{j}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} H t}, \quad (\text{П2.43})$$

а

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \{ \hat{\rho}_0 \dots \} \quad (\text{П2.44})$$

означает термодинамическое среднее в состоянии равновесия. Учитывая, что  $\int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' = \int_{-\infty}^t dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt'$ , и взяв преобразование Фурье от (П2.42), находим

$$\tilde{\sigma}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \frac{i}{\omega + i\varepsilon} \left[ \frac{e}{m} \frac{1}{V} \langle \rho(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \rangle \mathbf{1} - \chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega + i\varepsilon) \right], \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (\text{П2.45})$$

Здесь  $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega)$  – фурье-образ тензора отклика плотность тока – плотность тока

$$\chi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [j_\alpha(\mathbf{r}, t), j_{\alpha'}(\mathbf{r}', 0)] \rangle, \quad (\text{П2.46})$$

где  $\Theta(t)$  – функция Хевисайда

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{при } t \geq 0. \end{cases} \quad (\text{П2.47})$$

Кроме того,

$$\varrho(\mathbf{q}) = e \sum_n e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_n} \quad (\text{П2.48})$$

является фурье-образом оператора плотности заряда (П2.35).

Фурье-образ функции отклика плотность заряда – плотность заряда

$$\chi_e(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [\varrho(\mathbf{r}, t), \varrho(\mathbf{r}', 0)] \rangle, \quad (\text{П2.49})$$

где зависимость величины  $\varrho(\mathbf{r}, t)$  от времени  $t$  понимается, как и в (П2.43), связан с величиной  $\chi$  соотношением

$$\sum_{\alpha\alpha'} q_\alpha \lambda_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) q'_{\alpha'} = \frac{e}{m} \frac{1}{V} \langle \varrho(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \rangle \mathbf{q}\mathbf{q}' + \omega^2 \chi_e(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.50})$$

Это можно легко показать, дважды применив уравнение непрерывности и заменив оператор плотности тока (появляющийся в  $\chi$ ) на оператор плотности заряда.

Введем теперь тензор  $\hat{\chi}$  с помощью равенства

$$\sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \frac{i}{\omega + i\varepsilon} \left[ \frac{e}{m} \frac{1}{V} \langle \varrho(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \rangle \mathbf{1} - \hat{\chi}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \right], \quad \varepsilon \rightarrow +0, \quad (\text{П2.51})$$

а функцию поляризуемости  $\hat{\chi}_\varrho$  – с помощью

$$\sum_{\alpha\alpha'} q_\alpha \lambda_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) q'_{\alpha'} = \frac{e}{m} \frac{1}{V} \langle \varrho(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \rangle \mathbf{q}\mathbf{q}' + \omega^2 \hat{\chi}_\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.52})$$

Ниже мы дадим точное выражение для  $\hat{\chi}$  и  $\hat{\chi}_\varrho$  в приближении Хартри.

Из (П2.51) и (П2.52) получаем

$$\sum_{\alpha\alpha'} q_\alpha \sigma_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) q'_{\alpha'} = -i\omega \hat{\chi}_\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.53})$$

Определяя микроскопический тензор диэлектрической проницаемости (ДП)  $\varepsilon$  в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \mathbf{1} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega), \quad (\text{П2.54})$$

а матрицу ДП как

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \sum_{\alpha\alpha'} \hat{q}_\alpha \varepsilon_{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \hat{q}'_{\alpha'} \quad (\text{П2.55})$$

( $\hat{q} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ ), имеем

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}||\mathbf{q}'|} \hat{\chi}_\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.56})$$

Если поля предполагаются продольными, то их можно выразить че-

рез скалярные потенциалы

$$\mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega) = -i\mathbf{q}\varphi^{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (\text{П2.57})$$

С помощью (П2.57), (П2.8), уравнения непрерывности  $\omega\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{q}j^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$  и (П2.53) получаем

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\sum_{\mathbf{q}'} \hat{\chi}_\rho(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) \varphi^{\text{int}}(\mathbf{q}', \omega). \quad (\text{П2.58})$$

Используя уравнение Пуассона

$$\varphi^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi}{|\mathbf{q}|^2} \rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{П2.59})$$

и

$$\varphi^{\text{int}}(\mathbf{q}, \omega) = \varphi^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + \varphi^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (\text{П2.60})$$

где  $\varphi^{\text{ext}}$  и  $\varphi^{\text{ind}}$  — скалярные потенциалы  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  и  $\mathbf{E}^{\text{ind}}$  соответственно, из (П2.58) и (П2.56) мы имеем

$$\varphi^{\text{int}}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}'} \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{K}'|}{|\mathbf{k} + \mathbf{K}|} \epsilon^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) \varphi^{\text{ext}}(\mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega), \quad (\text{П2.61})$$

где  $\epsilon^{-1}$  — матрица, обратная  $\epsilon$  (П2.56).

С другой стороны, мы получим (П2.61), где

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} - \frac{4\pi}{|\mathbf{q}| |\mathbf{q}'|} \chi_\rho(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega), \quad (\text{П2.62})$$

если проведем ту же процедуру, начиная с равенства

$$\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) = -i\mathbf{q}\varphi^{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{П2.63})$$

и используя (П2.26), уравнение непрерывности, (П2.45), (П2.50), уравнение Пуассона и (П2.60).

В однородной и изотропной среде макроскопический тензор ДП

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{1} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{П2.64})$$

имеет вид

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{1}_t(\hat{\mathbf{k}}) \epsilon_t(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{1}_l(\hat{\mathbf{k}}) \epsilon_l(\mathbf{k}, \omega), \quad (\text{П2.65})$$

где  $\epsilon_t$  и  $\epsilon_l$  — макроскопические поперечная и продольная ДП соответственно, причем эти величины являются скалярами. Заметим, что при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$  выражение (П2.65) справедливо для любого направления распространения в кубических кристаллах, но, вообще говоря, оно не справедливо для случая кристаллов с более низкой симметрией.

Соотношение между макроскопическим продольным электрическим полем  $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = -i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k}, \omega)$  и макроскопической продольной ин-

дукцией  $D(\mathbf{k}, \omega) = -i\mathbf{k}\varphi_{(\mathbf{k}, \omega)}^{\text{ext}}$  имеет вид

$$\varphi^{\text{ext}}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_1(\mathbf{k}, \omega) \varphi(\mathbf{k}, \omega), \quad (\text{П2.66})$$

где мы использовали

$$\epsilon_1(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\alpha\alpha'} \hat{k}_\alpha \epsilon_{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}, \omega) \hat{k}_{\alpha'}. \quad (\text{П2.67})$$

Но, когда мы усредняли (П2.61) и использовали то, что  $\varphi^{\text{ext}}$  является макроскопической величиной, т.е. брали  $\mathbf{K} = \mathbf{K}' = \mathbf{0}$ , мы получали, что для среднего внутреннего потенциала

$$\varphi(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega) \varphi^{\text{ext}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (\text{П2.68})$$

Сравнивая (П2.66) и (П2.68), находим

$$\epsilon_1(\mathbf{k}, \omega) = [\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega)]^{-1}. \quad (\text{П2.69})$$

Если мы пренебрежем поправками на локальное поле, т.е. положим  $\chi_\rho(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}', \omega) \approx \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \cdot \chi_\rho(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega)$ , то мы будем иметь  $[\epsilon^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega)]^{-1} = \epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega)$ , т.е.  $\epsilon_1(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega)$ .

Вычислим теперь  $\hat{\chi}$  и  $\hat{\chi}_\rho$  с учетом электрон-электронного взаимодействия в приближении самосогласованного поля (ССП) или в приближении хаотических фаз (ПХФ) соответственно (см. [68, 69] и ссылки там). В этом приближении мы разобьем гамильтониан  $\mathcal{H}$  кристалла во внешнем поле на

$$H_{\text{ССП}} = \sum_n H_0(\mathbf{p}_n, \mathbf{r}_n) = \sum_n \left( \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}_n) \right) \quad (\text{П2.70})$$

$$и \quad H'_{\text{ССП}}(t) = \int_0^t dt' \int d\mathbf{r} j(\mathbf{r}) \mathbf{E}^{\text{int}}(\mathbf{r}, t'). \quad (\text{П2.71})$$

$H_{\text{ССП}}$  описывает взаимодействующие электроны в потенциале  $V_0$ , который состоит из потенциала ионов и самосогласованного потенциала, создаваемого электронами в отсутствие поля;  $H'_{\text{ССП}}$ , который состоит из гамильтониана взаимодействия  $H'$  (П2.41) и поля, вызываемого изменением самосогласованного потенциала, описывает взаимодействие электронов с  $\mathbf{E}^{\text{int}}$  и, таким образом, учитывает часть электрон-электронного взаимодействия посредством  $\mathbf{E}^{\text{ind}}$ .

В приближении ССП величины  $\hat{\chi}$  и  $\hat{\chi}_\rho$  соответственно даются выражениями (П2.46) и (П2.49), если в них  $H$  заменить на  $H_{\text{ССП}}$ . Чтобы вычислить следы, входящие в эти выражения, воспользуемся блоховским представлением, определяемым посредством

$$H_0 |k\nu\rangle = E_{k\nu} |k\nu\rangle \quad (\text{П2.72})$$

( $\nu$  — индекс зоны), и статическим оператором

$$\hat{\rho}_0 = [e^{\beta(H_0 - \mu)} + 1]^{-1} \quad (\text{П2.73})$$

с

$$\hat{\rho}_0 |k\nu\rangle = f_0(E_{k\nu}) |k\nu\rangle, \quad (\text{П2.74})$$

где

$$f_0(E_{k\nu}) = [e^{\beta(E_{k\nu} - \mu)} + 1]^{-1} \quad (\text{П2.75})$$

есть функция распределения Ферми. Здесь  $\beta = 1/kT$ , а  $\mu$  — химический потенциал, определяемый с помощью равенства  $\sum_{k\nu} f_0(E_{k\nu}) = n$  ( $n$  — полное число электронов в кристалле). Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{\alpha\alpha'}^{\text{ссп}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = & - \left( \frac{e}{2m} \right)^2 \frac{1}{V} \sum_{k\nu} \langle k\nu | \{e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}}, p_{\alpha'}\} |k'\nu'\rangle \langle k'\nu' | \{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}, p_{\alpha}\} |k\nu\rangle \times \\ & \times \frac{f_0(E_{k'\nu'}) - f_0(E_{k\nu})}{E_{k'\nu'} - E_{k\nu} + \hbar(\omega + i\varepsilon)}, \quad \varepsilon \rightarrow +0, \end{aligned} \quad (\text{П2.76})$$

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{\nu}^{\text{ссп}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = & - \frac{e^2}{V} \sum_{k\nu} \langle k\nu | e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}} |k'\nu'\rangle \langle k'\nu' | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} |k\nu\rangle \times \\ & \times \frac{f_0(E_{k'\nu'}) - f_0(E_{k\nu})}{E_{k'\nu'} - E_{k\nu} + \hbar(\omega + i\varepsilon)}, \quad \varepsilon \rightarrow +0, \end{aligned} \quad (\text{П2.77})$$

и

$$\langle \rho(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \rangle^{\text{ссп}} = e \sum_{k\nu} f_0(E_{k\nu}) \langle k\nu | e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}')\mathbf{r}} |k\nu\rangle. \quad (\text{П2.78})$$

Сейчас мы выведем правила сумм, связывающие функцию отклика плотности заряда, ионный потенциал и среднюю плотность электрического заряда. С этой целью подвергнем кристалл, атомы которого смещены на  $\mathbf{u}(l\kappa)$  из положений равновесия, бесконечно малому сдвигу  $\mathbf{v}$  как жесткого целого. Соответствующий оператор трансляции  $T_{\mathbf{v}}$  преобразует гамильтониан  $H$  электронов в поле ионов  $V_i$

$$V_i(\mathbf{r}) = \sum_{l\kappa} v_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(\kappa) - \mathbf{u}(l\kappa)), \quad (\text{П2.79})$$

которое является суммой вкладов  $v_{\kappa}$  отдельных ионов, следующим образом:

$$T_{\mathbf{v}} H T_{\mathbf{v}}^{-1} = H + H', \quad (\text{П2.80})$$

где

$$\begin{aligned} H' = & \sum_{\mathbf{n}} [V_i(\mathbf{r}_{\mathbf{n}} + \mathbf{v}) - V_i(\mathbf{r}_{\mathbf{n}})] \simeq \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}_{\mathbf{n}}} V_i(\mathbf{r}_{\mathbf{n}}) = \\ = & \frac{1}{eV} \sum_{i\alpha\mathbf{q}} i\mathbf{q} v_{\alpha}(-\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(\kappa) + \mathbf{u}(l\kappa))} v_{\kappa}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (\text{П2.81})$$

Подставляя тождество  $T_{\mathbf{v}}^{-1} T_{\mathbf{v}} = 1$  в выражение для  $\langle \rho(\mathbf{q}) \rangle$  (см. (П2.44)) и используя инвариантность операции взятия следа относительно циклической перестановки операторов, получаем

$$\langle \rho(\mathbf{q}) \rangle = \text{Sp} \{ \hat{\rho}_0(H + H') \rho(\mathbf{q}) \} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{v}}, \quad (\text{П2.82})$$

где мы учли, что

$$T_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{q}) T_{\mathbf{v}}^{-1} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{v}} \rho(\mathbf{q}). \quad (\text{П2.83})$$

Используя в качестве  $\hat{\rho}_0$  статистический оператор Гиббса

$$\hat{\rho}_0 = e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} / \text{Sp} \{ e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \} \quad (\text{П2.84})$$

( $\hat{N}$  — оператор числа частиц) и приближенное равенство

$$e^{-(A+B)} \simeq e^{-A} \left[ 1 - \int_0^1 d\lambda e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} \right], \quad (\text{П2.85})$$

где  $B$  — оператор, малый по сравнению с  $A$ , получаем в (П2.82) член, линейный по  $\mathbf{v}$ ,

$$\begin{aligned} -e\mathbf{q}\langle \rho(\mathbf{q}) \rangle &= \frac{1}{V} \sum_{l\kappa\mathbf{q}'} \int_0^\beta d\lambda \langle \rho(-\mathbf{q}') [e^{-\lambda(H - \mu \hat{N})} \rho(\mathbf{q}) e^{\lambda(H - \mu \hat{N})} - \langle \rho(\mathbf{q}) \rangle] \rangle \times \\ &\times \mathbf{q}' e^{-i\mathbf{q}'(\mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(\kappa) + \mathbf{u}(l\kappa))} v_{\kappa}(\mathbf{q}') = \\ &= \sum_{l\kappa\mathbf{q}'} \chi_{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega = 0) \mathbf{q}' e^{-i\mathbf{q}'(\mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(\kappa) + \mathbf{u}(l\kappa))} v_{\kappa}(\mathbf{q}'). \end{aligned} \quad (\text{П2.86})$$

Чтобы получить последнюю строку равенства (П2.86), необходимо сделать замену в первой строке переменной интегрирования  $i\hbar\lambda = t$  и учесть, что в комплексной  $t$ -плоскости интеграл от 0 до  $i\hbar\beta$  можно заменить на разность интегралов от 0 до  $\infty$  и от  $i\hbar\beta$  до  $i\hbar\beta + \infty$ . Далее, необходимо учесть использовать равенство  $[\hat{N}, \rho(\mathbf{q})] = 0$  (более детально см., например, [66]).

Когда  $\mathbf{u}(l\kappa) = 0$  для идеального кристалла (при  $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}'$  и  $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$  и с помощью (1.3.65)), мы получаем из (П2.86) так называемые правила сумм Китинга

$$N \sum_{\mathbf{K}'\kappa} \chi_{\rho}(\mathbf{K}, \mathbf{K}', 0) \mathbf{K}' e^{-i\mathbf{K}'\mathbf{x}(\kappa)} = -e\mathbf{K}\langle \rho(\mathbf{K}) \rangle. \quad (\text{П2.87})$$

Для малых  $u(l\kappa)$  мы получаем (при  $q = k + K$ ), что основной вклад в сумму по  $q'$  в (П2.86) вносят члены с  $q' \approx k + K'$ . Таким образом, мы находим из (П2.86) в пределе  $k \rightarrow 0$ ,  $u(l\kappa) \rightarrow 0$  так называемые акустические правила сумм

$$\lim_{k \rightarrow 0} \left[ N \sum_{K'\kappa} \chi_e(q, q', 0) q' e^{-iK'x(x)} v_{\kappa}(q') + e q \langle \rho(K) \rangle \right] = 0 \quad (\text{П2.88})$$

Обзор современного состояния теории матрицы ДП читатель может найти в работе [120] (см. также [87] и ссылки там).

# Приложение 3

## Экспериментальные данные

### ПЗ.1. Взаимодействие фононов с инфракрасным излучением

Рассмотрим систему, состоящую из электронов и ионов, которая взаимодействует с полем электромагнитной плоской волны. Если выбрать лоренцевскую калибровку и скалярный потенциал, равный нулю:

$$\nabla A = 0, \quad \varphi = 0 \quad (\text{ПЗ.1})$$

( $A$  – векторный потенциал,  $\varphi$  – скалярный потенциал), то взаимодействие излучения с электронами и ионами будет описываться гамильтонианом

$$H'(t) = -\frac{e}{mc} \sum_j A_0 \mathbf{p}_j e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r}_j - \omega t)} - \frac{Z}{Mc} \sum_l A_0 e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_l - \omega t)} \mathbf{P}_l, \quad (\text{ПЗ.2})$$

где мы учитывали только линейный по полю член. Здесь  $\mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{p}_j$  обозначает соответственно положение и импульс электронов, а  $\mathbf{R}_l$ ,  $\mathbf{P}_l$  – соответствующие характеристики ионов;  $e$ ,  $m$  – заряд и масса электрона, а  $Z$ ,  $M$  – заряд и масса иона;  $\mathbf{k}$  – волновой вектор, а  $\omega$  – частота электромагнитной волны с амплитудой  $A_0$  векторного потенциала.

Предполагая, что электроны системы строго локализованы в узлах расположения ионов, заменяем в (ПЗ.2)  $\mathbf{r}_j$  на  $\mathbf{R}_l$ , а индекс  $j$  в электронных переменных на  $l$ . В этом случае  $H'$  принимает вид

$$H'(t) = -\frac{1}{c} \sum_l A_0 e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_l - \omega t)} \left( \frac{e}{m} \mathbf{p}_l + \frac{Z}{M} \mathbf{P}_l \right). \quad (\text{ПЗ.3})$$

Введем оператор дипольного момента

$$\boldsymbol{\mu}_l = e\mathbf{r}_l + Z\mathbf{R}_l. \quad (\text{ПЗ.4})$$

Тогда запишем

$$\frac{e}{m} \mathbf{p}_l + \frac{Z}{M} \mathbf{P}_l = \frac{d}{dt} \boldsymbol{\mu}_l = \frac{i}{\hbar} [H, \boldsymbol{\mu}_l], \quad (\text{ПЗ.5})$$

где  $H$  – гамильтониан электрон-ионной системы. С помощью завися-



щей от времени возмущений находим вероятность перехода (под действием  $H^{\circ}$ )  $W_{i \rightarrow f}$  для перехода из начального состояния  $\psi_i$  в конечное  $\psi_f$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (\text{ПЗ.6})$$

где

$$M_{fi} = \langle \Psi_f | \sum_l \left( \frac{1}{c} \right) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} A_0 \left( \frac{e}{m} \mathbf{p}_l + \frac{Z}{M} \mathbf{P}_l \right) | \Psi_i \rangle. \quad (\text{ПЗ.7})$$

Здесь  $E_i$ ,  $E_f$  — собственные значения энергии  $H$  соответственно для состояний  $\psi_i$  и  $\psi_f$ . Используя (ПЗ.5), запишем  $M_{fi}$  в следующем виде:

$$M_{fi} = \frac{i}{\hbar} (E_f - E_i) A_0 \frac{1}{c} \sum_l e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} \langle \Psi_f | \mu_l | \Psi_i \rangle. \quad (\text{ПЗ.8})$$

В (ПЗ.8) мы выражаем  $\psi_f$  и  $\psi_i$  при помощи адиабатических волновых функций (см. (1.1.10)) и предполагаем, что эти функции представляют собой точные собственные функции  $H$ . Поскольку инфракрасное поглощение не изменяет электронных состояний, имеем

$$\left. \begin{aligned} \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \chi_{nv}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \\ \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \chi_{n'v'}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \end{aligned} \right\} \quad (\text{ПЗ.9})$$

Этим состояниям соответствуют энергии  $E_{nv}$  и  $E_{n'v'}$  (использованные здесь обозначения согласуются с обозначениями разд. 1.1). С помощью (ПЗ.9) получаем из (ПЗ.8)

$$M_{fi} = \frac{i}{\hbar} (E_{n'v'} - E_{nv}) A_0 \frac{1}{c} \int d\mathbf{R} \chi_{n'v'}^*(\mathbf{R}) \mathbf{M}(\mathbf{R}, \mathbf{q}) \chi_{nv}(\mathbf{R}), \quad (\text{ПЗ.10})$$

где

$$\mathbf{M}(\mathbf{R}, \mathbf{q}) = \sum_l e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_l} \int d\mathbf{r} \psi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mu_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{ПЗ.11})$$

представляет собой "сфазированный" дипольный момент. В этих выражениях  $\int d\mathbf{R}$  и  $\int d\mathbf{r}$  подразумевают интегрирование соответственно по всем электронным и ионным координатам. В (ПЗ.11)  $\mathbf{R}_l^0$  — равновесное положение  $l$ -го иона (предположение о малых смещениях ионов относительно равновесных положений). Отметим, что дипольный момент (ПЗ.11) зависит от ионных координат через  $\mu_l$  и электронные функции  $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ . Эта последняя зависимость является проявлением деформируемости электронных атомных облаков.

Прежде чем приступить к обсуждению других вопросов, рассмотрим некоторые аспекты вывода выражений (ПЗ.10) и (ПЗ.11). Вводя параметр малости в адиабатической теории  $\kappa = (m/M)^{1/4}$  (см. разд. 1.1),

мы видим, что первый член в правой части (ПЗ.2) пропорционален  $\kappa^0$ , а второй член пропорционален  $\kappa^3$ . Оказывается, однако, что вклад нулевого порядка в дипольный момент исчезает, а первый член в правой части (ПЗ.2) также дает вклад в дипольный момент, пропорциональный  $\kappa^3$  (см. [410]). Кроме того, предположение, используемое в (ПЗ.3), о том, что электронные орбитали полностью определяются положением иона, выполняется, строго говоря, только в том случае, если эти орбитали характеризуются лишь относительным положением иона и электрона. Однако, когда положение орбитали зависит более, чем от одного иона, реализуется иная ситуация. Обычно в (ПЗ.11) полагают  $q \approx 0$ , т.е. считают, что размер системы всегда меньше длины волны излучения. Для простоты мы в дальнейшем также используем это предположение.

На основании уравнения

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}, \quad (\text{ПЗ.12})$$

где  $\mathbf{E}$  — электрическое поле, видно, что вероятность перехода, определяемая (ПЗ.10), (ПЗ.11),

$$W_{i \rightarrow r} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu'} |\langle \chi_{n\nu'}(\mathbf{R}) | \frac{\omega}{c} \mathbf{A}_0 \mathbf{M} | \chi_{n\nu}(\mathbf{R}) \rangle|^2 \delta(E_{n\nu'} - E_{n\nu} - \hbar\omega), \quad (\text{ПЗ.13})$$

может быть также получена в предположении, что взаимодействие излучения с колебаниями решетки описывается гамильтонианом

$$H'(t) = -\mathbf{M}\mathbf{E}(t) = -\mathbf{M}\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t + \epsilon t}, \quad \epsilon \rightarrow +0, \quad (\text{ПЗ.14})$$

где  $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{R}, \mathbf{0})$  и где в последнем выражении предполагается, что электрическое поле адиабатически включается при  $t \rightarrow -\infty$ . Для слабого поля излучения получаем диэлектрическую проницаемость  $\chi_{\alpha\alpha'}(\omega)$ , мнимая часть которой описывает инфракрасное поглощение в рамках теории линейного отклика (см. (ПЗ.40)). Тогда для индуцированного полем изменения электрического дипольного момента находим

$$\Delta \mathbf{M} = \langle \mathbf{M} \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle_0 = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \Theta(t-t') \langle [\mathbf{M}(t), H'(t')] \rangle_0, \quad (\text{ПЗ.15})$$

где

$$\langle \dots \rangle_0 = \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \dots \} / \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (\text{ПЗ.16})$$

Здесь  $H$  — гамильтониан колебательной системы, а  $\mathbf{M}(t)$  и  $H'(t)$  обозначают соответственно  $\mathbf{M}$  и  $H'$  в представлении взаимодействия

$$M(t) = e^{\frac{i}{\hbar} Ht} M e^{-\frac{i}{\hbar} Ht}. \quad (ПЗ.17)$$

Используя (ПЗ.14), после простых преобразований получаем из (ПЗ.15)

$$\Delta M = V \chi(\omega) E_0 e^{-i\omega t + \epsilon t}, \quad (ПЗ.18)$$

где

$$\chi_{\alpha\alpha'}(\omega) = -\frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left( -\frac{i}{\hbar} \right) \Theta(t) \langle [M_{\alpha}(t), M_{\alpha'}(0)] \rangle e^{i\omega t - \epsilon t} \quad (ПЗ.19)$$

представляет собой электронную восприимчивость, а  $V$  – объем системы. Для кубической системы  $\chi_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} \chi_{\alpha\alpha}$ , а коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  определяется следующим выражением:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c'} \text{Im } \chi_{\alpha\alpha}(\omega), \quad (ПЗ.20)$$

где  $c'$  – скорость света в среде. Отметим, что (ПЗ.20) можно получить непосредственно из (ПЗ.13), представив  $\delta$ -функцию в виде интеграла и используя свойство полноты колебательных функций  $\chi_{n\nu}$ .

$M$  можно разложить в степенной ряд по смещениям

$$u(l) = R_l - R_l^0 \quad (ПЗ.21)$$

следующим образом:

$$M_{\alpha} = M_{\alpha}^{(0)} + \sum_{l\beta} M_{\alpha,\beta}^{(1)}(l) u_{\beta}(l) + \frac{1}{2} \sum_{ll'\beta\beta'} M_{\alpha,\beta\beta'}^{(2)}(ll') u_{\beta}(l) u_{\beta'}(l') + \dots \quad (ПЗ.22)$$

Если учесть лишь линейный член в уравнении (ПЗ.22), то из (ПЗ.19) видно, что в этом случае поглощение описывается гриновской функцией смещений (см. разд. 2.1.3).

За более полной информацией о теории инфракрасных колебательных спектров (особенно относительно применения теории групп для анализа правила отбора в кристаллах) мы отсылаем читателя к работе Бирмана [45] (в частности, несоизмеримые системы рассмотрены в работе [318]).

### ПЗ.2. Комбинационное рассеяние на фонах

Рассмотрим конечный кристалл, на который падает свет. Свет индуцирует в кристалле заряд и плотность тока, которые в свою очередь являются источниками электромагнитного поля  $E(r, t)$ ,  $B(r, t)$  (обозначенного в приложении 2 как  $E^{\text{ind}}(r, t)$ ,  $B^{\text{ind}}(r, t)$ ). Излучение крис-

талла определяется средним значением вектора Пойнтинга<sup>1)</sup>

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \frac{c}{4\pi} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (\text{ПЗ.23})$$

При выборе лоренцевской калибровки и нулевого скалярного потенциала (см. (ПЗ.1)) векторный потенциал удовлетворяет уравнению

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (\text{ПЗ.24})$$

где  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  — плотность тока, индуцированная падающим светом. Решение уравнения (ПЗ.24) можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \int d\mathbf{r}' \mathbf{j} \left( \mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c} \right) / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \quad (\text{ПЗ.25})$$

Если предположить, что расстояние между кристаллом и детектором велико, т.е.  $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$  (начало векторов  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}'$  лежит внутри кристалла), то (ПЗ.25) приближенно запишем как

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx \frac{1}{c |\mathbf{r}|} \int d\mathbf{r}' \mathbf{j}(\mathbf{r}', t - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c) \quad (\text{ПЗ.26})$$

или после фурье-преобразования по временной переменной (см. (П2.10))

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega_s) = \frac{1}{c} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_s(t + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c)} \mathbf{j}(\mathbf{r}', t). \quad (\text{ПЗ.27})$$

Согласно (ПЗ.27), вдали от кристалла поле  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega_s)$  приближенно можно рассматривать как плоскую волну с волновым вектором

$$\mathbf{q}_s = \frac{\omega_s}{c} \mathbf{n}_s, \quad \text{где } \mathbf{n}_s = \mathbf{r}/|\mathbf{r}| \text{ (приближение волновой зоны)}. \text{ В этом}$$

приближении ( $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$ ,  $|\mathbf{q}_s| |\mathbf{r}| \ll 1$ ) с помощью уравнений Максвелла получаем (см. (П2.3) — (П2.6), отметим, что снаружи кристалла  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{0}$ )

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_s) = -i \frac{\omega_s}{c} \mathbf{n}_s \times [\mathbf{n}_s \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega_s)]. \quad (\text{ПЗ.28})$$

<sup>1)</sup> При получении сечения комбинационного рассеяния мы использовали здесь подход Эндерлайна и др. [131]. Отметим, что в этой работе рассеяние света и другие явления вторичного излучения связываются со статистическими флуктуациями  $\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle$ ,  $\Delta \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) - \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \rangle$ . Поэтому в данной работе эти флуктуации включены в часть вектора Пойнтинга, которая определяет рассеяние.

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega_s) = i \frac{\omega_s}{c} \mathbf{n}_s \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega_s). \quad (\text{ПЗ.29})$$

В экспериментах наблюдается усредненная по времени величина  $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt \mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \int_0^{\infty} d\omega_s \mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega_s), \quad (\text{ПЗ.30})$$

где  $\tau$  — время наблюдения,

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega_s) = & \frac{c}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d\omega_s' \eta_{\tau}(\omega_s - \omega_s') \times \\ & \times \langle \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega_s) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega_s') + \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_s) \times \mathbf{B}^*(\mathbf{r}, \omega_s') \rangle, \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.31})$$

$$\eta_{\tau}(\omega) = (\sin(\omega\tau/2))/(\omega\tau/2). \quad (\text{ПЗ.32})$$

Здесь во втором выражении (ПЗ.30) был опущен член, пропорциональный  $\eta_{\tau}(\omega_s + \omega_s')$ , поскольку он точно обращается в нуль в пределе  $\tau \rightarrow \infty$ . Подставляя  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  из (ПЗ.28), (ПЗ.29) в (ПЗ.31), получаем в пределе  $\tau \rightarrow \infty$ , что вклад  $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega_s, \mathbf{e}_s)$  в  $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega_s)$ , который соответствует определенному направлению поляризации электрического поля  $\mathbf{E} \mathbf{e}_s \perp \mathbf{n}_s$  и соответствующему направлению поляризации  $\mathbf{e}_s \times \mathbf{n}_s$  магнитного поля  $\mathbf{B}$ , равен

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega_s, \mathbf{e}_s) = & \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{c^3} \frac{\mathbf{n}_s}{|\mathbf{r}|^2} \int_0^{\infty} d\omega_s' \omega_s \omega_s' \eta_{\tau}(\omega_s - \omega_s') \times \\ & \times \int d\mathbf{r}'' \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(\omega_s t'' - t') - \mathbf{q}_s(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')} \langle (\mathbf{e}_s \mathbf{j}(\mathbf{r}', t')) (\mathbf{e}_s \mathbf{j}(\mathbf{r}'', t'')) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.33})$$

При выводе (ПЗ.33) мы использовали приближение  $(\omega_s/c) |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx (\omega_s/c) |\mathbf{r}| - \mathbf{r}' \mathbf{q}_s$ , которое выполняется, если длина корреляции для корреляционной функции ток — ток в (ПЗ.33) меньше размера кристалла.

Согласно Эндерлайну и др. [131],  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  в (ПЗ.33) рассматривается теперь как квантовомеханический оператор, а угловые скобки соответственно как квантовое статистическое усреднение с гиббсовским статистическим оператором (см. (ПЗ.84)).

Плотности тока в (ПЗ.33) индуцированы внешнем полем  $\mathbf{A}^{\text{ext}}$ . Здесь мы вычисляем плотность тока в линейном по  $\mathbf{A}^{\text{ext}}$  приближении. Отметим, что при вычислении среднего значения по ансамблю от любого оператора  $O$  (см. (ПЗ.31)) временная зависимость статистического опера-

тора  $\hat{\rho}$  может быть включена в  $O$ . Для этого запишем

$$\hat{\rho}(t) = U(t, -\infty) \hat{\rho}_0 U^+(t, -\infty), \quad (\text{ПЗ.34})$$

где  $\hat{\rho}_0$  — равновесный статистический оператор, а  $U(t, -\infty)$  — оператор временной эволюции. Предполагается, что внешнее поле адиабатически включается при  $t \rightarrow -\infty$ . Среднее по ансамблю от оператора  $O$  можно записать в следующем виде:

$$\langle O \rangle = \text{Sp} \{ \hat{\rho}(t) O \} = \text{Tr} \{ \hat{\rho}_0 O(t) \}, \quad (\text{ПЗ.35})$$

где

$$O(t) = U^+(t, -\infty) O U(t, -\infty). \quad (\text{ПЗ.36})$$

Чтобы получить уравнение движения для  $U(t, -\infty)$ , дифференцируем (ПЗ.34) по времени с учетом (ПЗ.32). Интегрируя получившееся уравнение и решая его методом итераций, находим в линейном приближении

$$U(t, -\infty) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{\frac{i}{\hbar} H t'} H'(t') e^{-\frac{i}{\hbar} H t'} \right\}, \quad (\text{ПЗ.37})$$

где  $H$  — гамильтониан кристалла, а  $H'(t)$  описывает взаимодействие кристалла с внешним полем. При использовании (ПЗ.36) и (ПЗ.37) линейный вклад в оператор плотности тока принимает вид

$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{mc} \varrho(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \frac{ic}{\hbar} \int d\mathbf{r}' \int_{\infty}^t dt' [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t')] \mathbf{A}^{\text{ext}}(\mathbf{r}', t'), \quad (\text{ПЗ.38})$$

где

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} \mathbf{j}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \quad (\text{ПЗ.39})$$

Здесь мы использовали (ПЗ.33) и (ПЗ.41).

Первый член в (ПЗ.38) вызывает рассеяние на флуктуациях плотности. В дальнейшем этот вид рассеяния не будет учитываться.

Теперь рассмотрим монохроматическую падающую плоскую волну с частотой  $\omega_i$  и волновым вектором  $\mathbf{q}_i$ :

$$\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = e_1 E_0 \cos(\omega_i t - \mathbf{q}_i \mathbf{r}). \quad (\text{ПЗ.40})$$

Дифференциальное сечение рассеяния (на единицу частоты и единичный угол)

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega} = \frac{\omega_1}{\omega_s} \frac{|\mathbf{r}|^2}{S_0} |\mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega_s, \mathbf{e}_s)| \quad (\text{ПЗ.41})$$

(здесь  $S_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2$  — вектор Пойнтинга, усредненный по периоду падающей волны) тогда принимает вид [ 131]

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega} = \frac{\omega_s \omega_i}{c^4} \int_0^\infty d\omega_s' \eta_{\tau}(\omega_s - \omega_s') \langle A^+(\omega_s') A(\omega_s) \rangle, \quad (\text{ПЗ.42})$$

где

$$A(\omega_s) = \frac{i}{\hbar \omega_i} \int_{-\infty}^\infty \frac{dt}{2\pi} \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\omega_s t - \omega_i t')} [e_i j(t', -q_i), e_s j(t, q_s)]. \quad (\text{ПЗ.43})$$

Здесь  $j(t, q)$  обозначает фурье-образ  $j(t, r)$  (см. (П2.10)). При этом мы заменили  $\omega_i$  на  $-\omega_i$ , пренебрегая членами, описывающими индуцированную эмиссию.

Можно исследовать комбинационное рассеяние на основе уравнения (ПЗ.42), используя теорию возмущений относительно части гамильтониана  $H$ , описывающей взаимодействие кристалла с излучением. Но предположим, что полная система собственных функций  $|m\rangle$  гамильтониана  $H$

$$H |m\rangle = E_m |m\rangle \quad (\text{ПЗ.44})$$

известна. Тогда, используя выражения

$$j(q, t) = \sum_{mm'} |m\rangle \langle m| j(q) |m'\rangle \langle m'| e^{-i\omega_{m'} t}, \quad (\text{ПЗ.45})$$

$$\omega_{mm'} = (E_m - E_{m'})/\hbar, \quad (\text{ПЗ.46})$$

можно записать (ПЗ.42) в следующем виде:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega} = \frac{\omega_s \omega_i}{c^4} \sum_{mm''} \hat{e}_{m''m}^0 |A_{mm''}(\omega_i)|^2 \delta(\omega_s - \omega_i + \omega_{mm''}), \quad (\text{ПЗ.47})$$

где

$$A_{mm''}(\omega_i) = \frac{1}{\hbar \omega_i} \sum_{m'} \left\{ \frac{\langle m| j_s |m'\rangle \langle m'| j_i |m''\rangle}{\omega_i - \omega_{m'm''} + i\epsilon} - \frac{\langle m| j_i |m'\rangle \langle m'| j_s |m''\rangle}{\omega_i + \omega_{m'm} + i\epsilon} \right\}. \quad (\text{ПЗ.48})$$

Здесь  $j_s = e_s j(q_s)$ ,  $j_i = e_i j(-q_i)$ ;  $\hat{e}_{mm}^0 = \langle m | \hat{e}_0 | m \rangle$ . В соответствии с гипотезой об адиабатическом включении внешнего поля  $\omega_i$  заменяется здесь на  $\omega_i + i\epsilon$ ,  $\epsilon \rightarrow +0$ , чтобы обеспечить сходимость интегралов. Уравнения (ПЗ.47) и (ПЗ.48) представляют собой формулу Крамера — Гейзенберга для комбинационного рассеяния [ 221].

Далее, предположим, как и в случае инфракрасного поглощения, строгую локализацию электронов в узлах расположения ионов. Тогда

с помощью (ПЗ.45), (ПЗ.34), (ПЗ.5) для малых  $q_s$  получаем

$$\langle m | j_s | m' \rangle \simeq i\omega_{mm'} \langle m | \mu_s | m' \rangle \quad (\text{ПЗ.49})$$

при

$$\mu_s = e_s \sum_l e^{-i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{R}_l} \mu_l, \quad (\text{ПЗ.50})$$

где  $\mu_l$  — оператор дипольного момента (ПЗ.4), а  $\mathbf{R}_l$  — радиус-вектор для  $l$ -го иона. Соответствующее выражение мы будем иметь и для  $\langle m | j_i | m' \rangle$ . Кроме того, в (ПЗ.49) мы используем вместо собственных функций  $|m\rangle$  адиабатические функции (см. (1.1.10), (ПЗ.9))

$$|m\rangle \rightarrow \chi_{nv}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (\text{ПЗ.51})$$

В (ПЗ.47) начальное и конечное состояния,  $|m'\rangle$  и  $|m\rangle$ , принадлежат одному и тому же электронному состоянию  $\psi_0$  (основному состоянию), но различным колебательным состояниям  $\chi_{0v''}$  и  $\chi_{0v}$  соответственно. В (ПЗ.48) промежуточные состояния принадлежат электронным состояниям  $\psi_{n'}$ , которые отличаются от начального, т.е.  $n' \neq 0$ . В случае диэлектрика разность энергий состояний с  $n' \neq n$  гораздо больше фоновой энергии. Следовательно, фоновыми энергиями в разностях энергий, входящих в (ПЗ.47) и (ПЗ.48), можно пренебречь. Подставляя теперь (ПЗ.49) в (ПЗ.48) и используя свойство полноты функций  $\chi_{n'v'}(\mathbf{R})$

$$\sum_{v'} |\chi_{n'v'}(\mathbf{R})\rangle \langle \chi_{n'v'}(\mathbf{R}')| = \sum_{v'} \chi_{n'v'}(\mathbf{R}) \chi_{n'v'}^*(\mathbf{R}') = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (\text{ПЗ.52})$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega} &= \frac{\omega_s}{\omega_1} \left(\frac{e}{mc}\right)^4 \sum_{vv''} \frac{e^{-\beta\mathcal{E}_{vv''}}}{\sum_{\bar{v}} e^{-\beta\mathcal{E}_{\bar{v}\bar{v}}}} \delta\left(\omega_s - \omega_1 + \frac{1}{\hbar}(\mathcal{E}_{0v} - \mathcal{E}_{0v''})\right) \times \\ &\times |\langle \chi_{0v} | e_s \mathbf{P}(\mathbf{R}, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_s) e_i | \chi_{0v''} \rangle|^2, \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.53})$$

где  $\mathbf{P}$  — тензорная функция от  $\mathbf{R}$  (поляризационный оператор), определяемая как

$$\mathbf{P}(\mathbf{R}, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_s) = \sum_{n'} \frac{(\tilde{\omega}_{0n'})^2}{(\omega_1 - \tilde{\omega}_{n'0} + i\epsilon)} \mathbf{M}^{0n'}(\mathbf{R}, -\mathbf{q}_s) \circ \mathbf{M}^{n'0}(\mathbf{R}, \mathbf{q}_1) \quad (\text{ПЗ.54})$$

со "сфазированным" недиагональным оператором электрического дипольного момента (определенным по аналогии с (ПЗ.11))

$$\mathbf{M}^{0n}(\mathbf{R}, -\mathbf{q}_s) = \sum_l e^{-i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{R}_l} \int d\mathbf{r} \psi_0^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mu_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (\text{ПЗ.55})$$

Здесь  $\mathcal{E}_{0v}$  обозначает колебательную энергию, соответствующую  $\chi_{0v}$ ;  $\hbar\tilde{\omega}_{0n}$  — разность энергий электронных состояний и  $\psi_0$ ;  $\mathbf{R}_l^0$  —



вектор равновесного положения  $l$ -го иона; знак  $\circ$  обозначает прямое произведение. При выводе (ПЗ.53) второй член в правой части (ПЗ.48) был опущен, поскольку он мал по сравнению с первым членом. Уравнение (ПЗ.53) в сущности выражает собой результат, впервые полученный Плачком [302].

Уравнение (ПЗ.52) можно записать в следующем виде:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\Omega} = \frac{\omega_s}{\omega_i} \left(\frac{e}{mc}\right)^4 \sum_{\alpha\alpha'\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} e_{\alpha}^s e_{\alpha'}^i, I_{\alpha\alpha'\bar{\alpha}\bar{\alpha}'} e_{\bar{\alpha}}^s e_{\bar{\alpha}'}^i, \quad (\text{ПЗ.56})$$

где

$$I_{\alpha\alpha'\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}(\omega_s - \omega_i, T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_s - \omega_i)t} \langle P_{\alpha\alpha'}(t) P_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}'}(0) \rangle, \quad (\text{ПЗ.57})$$

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \{ e^{-\beta H_{\text{ph}}} \dots \} / \text{Sp} \{ e^{-\beta H_{\text{ph}}} \}, \quad (\text{ПЗ.58})$$

$$P_{\alpha\alpha'}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_{\text{ph}} t} P_{\alpha\alpha'} e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\text{ph}} t} \quad (\text{ПЗ.59})$$

Здесь  $e_{\alpha}^s, i$  —  $\alpha$ -я декартова компонента  $e_{s, i}$ ;  $P_{\alpha\alpha'}$  —  $\alpha\alpha'$ -я компонента поляризационного тензора (ПЗ.54), а  $H_{\text{ph}}$  — фононный гамильтониан, соответствующий электронному основному состоянию. Эквивалентность уравнений (ПЗ.56) и (ПЗ.53) легко доказать, используя в (ПЗ.57) свойство полноты (ПЗ.52) и фурье-образ  $\delta$ -функции,

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t}. \quad (\text{ПЗ.60})$$

Компоненты поляризационного тензора (ПЗ.54) можно разложить в степенной ряд по смещениям (ПЗ.21)

$$P_{\alpha\alpha'} = P_{\alpha\alpha'}^{(0)} + \sum_{l\beta} P_{\alpha\alpha',\beta}^{(1)}(l) u_{\beta}(l) + \frac{1}{2} \sum_{l'l'\beta\beta'} P_{\alpha\alpha',\beta\beta'}^{(2)}(l'l') u_{\beta}(l) u_{\beta'}(l') + \dots \quad (\text{ПЗ.61})$$

Если в (ПЗ.61) учитывать лишь линейный член, то формулу комбинационного рассеяния (ПЗ.57) можно записать с помощью гриновской функции смещений (см. разд. 2.1.3). О применении теории групп для исследования правила отбора комбинационных спектров в кристаллах можно прочесть в работе Бирмана [45]. Отметим, что формула (ПЗ.42) удобна для использования современных методов теории многих частиц (см., например, [63, 316]).

### П3.3. Взаимодействие фононов с тепловыми нейтронами

Энергия и длина волны нейтрона при комнатной температуре сравнимы с энергиями фононов и межатомным расстоянием в кристалле. Таким образом, можно ожидать, что рассеяние тепловых нейтронов на кристаллах даст ценную информацию о колебаниях решетки.

В немагнитном материале падающие нейтроны взаимодействуют только с ядрами. В общем случае это взаимодействие описывается псевдопотенциалом Ферми

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_l a_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l)), \quad (\text{П3.62})$$

Где  $a_l$  — длина рассеяния  $l$ -го ядра,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор нейтрона,  $\mathbf{R}(l)$  определяет мгновенное положение  $l$ -го ядра, а  $m$  — масса нейтрона. Длина рассеяния  $a_l$  в общем случае содержит зависящий от спина и не зависящий от спина вклады. Первый вклад может вызвать переверт спина нейтрона в результате процесса рассеяния. Для разных изотопов оба этих вклада являются разными.

Вследствие процесса рассеяния кристалл переходит из (колебательного) состояния  $|v\rangle$  с энергией  $\mathcal{E}_v$  до взаимодействия с нейтроном в состояние  $|v'\rangle$  с энергией  $\mathcal{E}_{v'}$  после взаимодействия. И до и после рассеяния нейтрон описывается плоской волной с волновыми векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  соответственно. Изменение энергии и импульса нейтрона вследствие рассеяния будет

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2), \quad \kappa = \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (\text{П3.63})$$

В первом борновском приближении дифференциальное сечение рассеяния пропорционально квадрату модуля матричного элемента потенциала (П3.62) между начальным и конечным состояниями системы нейтрон + кристалл. В этом приближении дифференциальное сечение рассеяния в расчете на единицу энергии рассеянного нейтрона и на единичный угол равно

$$\frac{d^2\sigma}{d\epsilon d\Omega} = \frac{1}{\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{vv'} p_v \left| \langle v' | \sum_l a_l e^{i\mathbf{R}\kappa(l)} | v \rangle \right|^2 \delta \left( \omega + \frac{1}{\hbar} (\mathcal{E}_v - \mathcal{E}_{v'}) \right). \quad (\text{П3.64})$$

Здесь

$$p_v = e^{-\beta\mathcal{E}_v} / \sum_n e^{-\beta\mathcal{E}_n}, \quad \beta = 1/kT \quad (\text{П3.65})$$

представляет собой статистический вес начального состояния кристалла. Уравнение (П3.64) можно переписать в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d\epsilon d\Omega} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{ll'} a_l a_{l'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{-i\kappa R(l,t)} e^{i\kappa R(l',0)} \rangle, \quad (\text{ПЗ.66})$$

где  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение Гиббса (см. ПЗ.58)), а  $R(l, t)$  есть  $R(l)$  в представлении Гейзенберга (см. (ПЗ.59)). Эквивалентность (ПЗ.66) и (ПЗ.64) легко продемонстрировать, используя в (ПЗ.66), (ПЗ.59), (ПЗ.58) свойство полноты  $\sum_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu| = 1$  (это выражение должно быть помещено между двумя множителями в скобках в (ПЗ.66)) и фурье-образ  $\delta$ -функции (ПЗ.60).

Мы не знаем точного спинового  $l$ -го ядра и не знаем, какому изотопу принадлежит это ядро. Предположим, что ядра с различной длиной рассеяния распределены статистически и независимо по кристаллу. После усреднения по всем возможным распределениям получаем следующие два вклада в сечение рассеяния одноатомной системы:

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{coh}}}{d\epsilon d\Omega} = \frac{a_{\text{coh}}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{ll'} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{-i\kappa R(l,t)} e^{i\kappa R(l',0)} \rangle, \quad (\text{ПЗ.67})$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{inc}}}{d\epsilon d\Omega} = \frac{a_{\text{inc}}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{-i\kappa R(l,t)} e^{i\kappa R(l,0)} \rangle, \quad (\text{ПЗ.68})$$

Где

$$a_{\text{coh}}^2 \equiv \langle a \rangle_c^2, \quad a_{\text{inc}}^2 \equiv \langle a^2 \rangle_c - \langle a \rangle_c^2. \quad (\text{ПЗ.69})$$

Здесь  $\langle a \rangle_c$  и  $\langle a^2 \rangle_c$  соответственно обозначают конфигурационное усреднение длины рассеяния и ее квадрата по различным спиновым направлениям и изотопам. Вклад (ПЗ.67) носит название сечения когерентного рассеяния. Он включает в себя все эффекты, обусловленные интерференцией нейтронных волн, рассеянных на различных ядрах. Вклад (ПЗ.68) называется сечением некогерентного рассеяния. Он возникает в результате хаотических флуктуаций длины рассеяния.

Если ввести корреляционные функции

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \langle \sum_{ll'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l(0)) \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}(t)) \rangle, \quad (\text{ПЗ.70})$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \langle \sum_l \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_l(0)) \delta(\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{R}_l(t)) \rangle \quad (\text{ПЗ.71})$$

( $N$  – число ядер в системе) и их фурье-образы

$$S(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\kappa\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t), \quad (\text{ПЗ.72})$$

$$S_s(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\kappa\mathbf{r} - \omega t)} G_s(\mathbf{r}, t), \quad (\text{ПЗ.73})$$

сечение рассеяния (ПЗ.67), (ПЗ.68) может быть представлено как

$$\frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\epsilon d\Omega} = N \frac{a_{\text{coh}}^2}{\hbar} \frac{k'}{k} S_s(\kappa, \omega), \quad (\text{ПЗ.74})$$

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}}{d\epsilon d\Omega} = N \frac{a_{\text{inc}}^2}{\hbar} \frac{k'}{k} S_s(\kappa, \omega). \quad (\text{ПЗ.75})$$

$S(\kappa, \omega)$  называется функцией рассеяния, или динамическим структурным фактором.

С помощью оператора плотности частиц

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l, t)) \quad (\text{ПЗ.76})$$

(ПЗ.70) можно записать в виде

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \langle n(\mathbf{r}', 0) n(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rangle. \quad (\text{ПЗ.77})$$

Это выражение в случае однородной системы (включая идеальный кристалл) можно упростить:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{V}{N} \langle n(\mathbf{0}, 0) n(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (\text{ПЗ.78})$$

( $V$  — объем системы). Таким образом,  $G(\mathbf{r}, t)$  — корреляционная функция микроскопической плотности. В классическом случае она описывает корреляцию между плотностью в двух различных положениях и в два различных момента времени, отделенных друг от друга расстоянием  $\mathbf{r}$  и временем  $t$  соответственно.  $G_s(\mathbf{r}, t)$  описывает корреляцию между положениями одной частицы в различные моменты времени.

При выводе (ПЗ.67), (ПЗ.68) и (ПЗ.74), (ПЗ.75) мы не делали никаких специальных предположений относительно системы. Следовательно, эти уравнения справедливы и для кристаллов с беспорядком и /или ангармоничностью и для других систем, таких, как жидкости. Сейчас мы рассмотрим кристалл и положим  $\mathbf{R}(l) = \mathbf{x}(l) + \mathbf{u}(l)$  (см. (ПЗ.21)). Тогда (ПЗ.67) и (ПЗ.68) принимают вид

$$\frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\epsilon d\Omega} = \frac{a_{\text{coh}}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{l'l''} e^{-i\kappa(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{-i\kappa\mathbf{u}(l,t)} e^{i\kappa\mathbf{u}(l'',0)} \rangle, \quad (\text{ПЗ.79})$$

$$\frac{d^2\sigma_{inc}}{d\epsilon d\Omega} = \frac{a_{inc}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{-i\kappa\mathbf{u}(l,t)} e^{i\kappa\mathbf{u}(l,0)} \rangle. \quad (ПЗ.80)$$

В случае гармонического кристалла (ПЗ.79) и (ПЗ.80) можно записать как

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma_{coh}}{d\epsilon d\Omega} &= \frac{a_{coh}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{l,l'} e^{-(W(l)+W(l'))} e^{-i\kappa(\mathbf{x}(l)-\mathbf{x}(l'))} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{\langle (\kappa\mathbf{u}(l,t))(\kappa\mathbf{u}(l',0)) \rangle}, \end{aligned} \quad (ПЗ.81)$$

$$\frac{d^2\sigma_{inc}}{d\epsilon d\Omega} = \frac{a_{inc}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_l e^{-2W(l)} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{\langle (\kappa\mathbf{u}(l,t))(\kappa\mathbf{u}(l,0)) \rangle}, \quad (ПЗ.82)$$

где

$$W(l) = \frac{1}{2} \langle (\kappa\mathbf{u}(l))^2 \rangle \quad (ПЗ.83)$$

есть фактор Дебая – Уоллера.

Чтобы доказать справедливость (ПЗ.81) и (ПЗ.82), рассмотрим корреляционную функцию

$$f(t) = \langle e^{-i\kappa\mathbf{u}(l,t)} e^{i\kappa\mathbf{u}(l',0)} \rangle. \quad (ПЗ.84)$$

Выразив оператор смещения через операторы рождения и уничтожения с помощью (1.3.14), можно легко показать, что коммутатор  $-i\kappa\mathbf{u}(l,t)$  и  $i\kappa\mathbf{u}(l',0)$  является  $c$ -числом. Таким образом, можно использовать в (ПЗ.84) операторное тождество

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{[A,B]/2}, \quad (ПЗ.85)$$

которое справедливо для операторов  $A$  и  $B$ , коммутатор которых является  $c$ -числом. Это дает нам выражение

$$f(t) = \langle e^{-i\kappa(\mathbf{u}(l,t)-\mathbf{u}(l',0))} \rangle e^{\frac{1}{2} \langle [-i\kappa\mathbf{u}(l,t), i\kappa\mathbf{u}(l',0)] \rangle}, \quad (ПЗ.86)$$

где мы использовали тот факт, что усреднение Гиббса для  $c$ -числа является также  $c$ -числом. В первом множителе в правой части уравнения (ПЗ.86) мы выражаем операторы смещения через операторы рождения и уничтожения с помощью (1.3.14) и получаем

$$\kappa(\mathbf{u}(l,t) - \mathbf{u}(l',0)) = \sum_s (C_s b_s + C_s^* b_s^+), \quad (ПЗ.87)$$

где

$$C_s = \left( \frac{\hbar}{2\omega_s} \right)^{1/2} \left\{ \frac{\kappa B^{(s)}(l)}{M_l^{1/2}} e^{-i\omega t} - \frac{\kappa B^{(s)}(l')}{M_l'^{1/2}} \right\}. \quad (ПЗ.88)$$

Таким образом,

$$f(t) = \exp \frac{1}{2} \langle [\kappa \mathbf{u}(l, t), \kappa \mathbf{u}(l', 0)] \rangle \prod_s \frac{1}{Z_s} \sum_{n_s=0}^{\infty} \exp \{-\beta \hbar \omega_s (n_s + 1/2)\} \times \\ \times \langle n_s | \exp \{-i(C_s^* b_s^+ + C_s b_s)\} | n_s \rangle, \quad (\text{ПЗ.89})$$

где (см. (1.4.2))

$$Z_s = \text{Tr} \{e^{-\beta \hbar \omega_s (b_s^+ + b_s + 1/2)}\}. \quad (\text{ПЗ.90})$$

Чтобы вычислить последний множитель в правой части уравнения (ПЗ.89), используем еще раз (ПЗ.85). Тогда этот множитель примет вид

$$\langle n_s | \exp(-iC_s^* b_s^+) \exp(-iC_s b_s) | n_s \rangle \exp\left(-\frac{1}{2} |C_s|^2\right). \quad (\text{ПЗ.91})$$

Помещая  $\sum_s | \langle n_s | > \langle n_s | = 1$  (выражающее собой свойство полноты) между двумя множителями в скобках в (ПЗ.91) и используя (1.3.27), получаем

$$\langle n_s | \exp(-iC_s^* b_s^+) \exp(-iC_s b_s) | n_s \rangle = n_s! \sum_{n=0}^{n_s} (-1)^n \frac{|C_s|^{2n}}{(n!)^2} \frac{1}{(n_s - n)!}. \quad (\text{ПЗ.92})$$

Если использовать (ПЗ.91) и (ПЗ.92), (ПЗ.89) принимает вид

$$f(t) = \exp \frac{1}{2} \langle [\kappa \mathbf{u}(l, t), \kappa \mathbf{u}(l', 0)] \rangle \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_s |C_s|^2 \coth(\beta \hbar \omega_s / 2) \right]. \quad (\text{ПЗ.93})$$

Подставляя значение  $C_s$  из (ПЗ.88), после простых преобразований представим (ПЗ.93) следующим образом:

$$f(t) = \exp \left( -\frac{1}{2} \langle (\kappa \mathbf{u}(l, t))^2 \rangle \right) \exp \left( -\frac{1}{2} \langle (\kappa \mathbf{u}(l', 0))^2 \rangle \right) \times \\ \times \exp \langle (\kappa \mathbf{u}(l, t)) (\kappa \mathbf{u}(l', 0)) \rangle. \quad (\text{ПЗ.94})$$

С помощью (ПЗ.94) и (ПЗ.84), выражения (ПЗ.81) и (ПЗ.82) можно получить соответственно из (ПЗ.79) и (ПЗ.80).

Корреляционные функции смещений в (ПЗ.81) и (ПЗ.82) связаны с гриновской функцией смещений, как указано в разд. 2.1.3. При разложении в ряд (ПЗ.81) и (ПЗ.82) по  $\langle (\kappa \mathbf{u}(l, t)) (\kappa \mathbf{u}(l', 0)) \rangle$  и  $\langle (\kappa \mathbf{u}(l, t)) (\kappa \mathbf{u}(l, 0)) \rangle$  соответственно  $n$ -й член в каждом разложении описывает процессы рассеяния, в которых принимают участие  $n$  фононов. Члены нулевого порядка описывают упругое рассеяние. Сечения однофононного когерентного и некогерентного рассеяния даются соответственно выражениями

$$\left(\frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\epsilon d\Omega}\right)_{\text{однофнон}} = \frac{a_{\text{coh}}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{l'} e^{-(W(l)+W(l'))} e^{-i\kappa(x(l)-x(l'))} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle (\kappa u(l, t)) (\kappa u(l', 0)) \rangle, \quad (\text{ПЗ.95})$$

$$\left(\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}}{d\epsilon d\Omega}\right)_{\text{однофнон}} = \frac{a_{\text{inc}}^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_l e^{-2W(l)} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle (\kappa u(l, t)) (\kappa u(l, 0)) \rangle. \quad (\text{ПЗ.96})$$

Если мы рассмотрим идеальный кристалл (для простоты с одним атомом в элементарной ячейке) и вычислим корреляционные функции, входящие в (ПЗ.95) и (ПЗ.96) с помощью (2.1.22) и (2.1.39), то для сечения однофнонного рассеяния получим

$$\left(\frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\epsilon d\Omega}\right)_{\text{однофнон}} = \frac{a_{\text{coh}}^2 N}{2M} \frac{k'}{k} e^{-2W} \sum_{kj} \Delta(\mathbf{k} - \kappa) \frac{|\kappa e(\mathbf{k}_j)|^2}{\omega_j(\mathbf{k})} \times \\ \times [(\bar{n}_j(\mathbf{k}) + 1) \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) + \bar{n}_j(\mathbf{k}) \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{k}))], \quad (\text{ПЗ.97})$$

$$\left(\frac{d^2\sigma_{\text{inc}}}{d\epsilon d\Omega}\right)_{\text{однофнон}} = \frac{a_{\text{inc}}^2}{M} \frac{\text{sgn } \omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \frac{k}{k'} e^{-2W} \times \\ \times \sum_{kj} |\kappa e(\mathbf{k}_j)|^2 \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})) \quad (\text{ПЗ.98})$$

с фактором Дебая – Уоллера

$$W = \frac{1}{2NM} \sum_{kj} \frac{|\kappa e(\mathbf{k}_j)|^2}{\omega_j^2(\mathbf{k})} \bar{\epsilon}_j(\mathbf{k}), \quad (\text{ПЗ.99})$$

где  $\Delta \mathbf{k}$  определяется уравнением (1.3.65),  $\bar{n}_j(\mathbf{k})$  – уравнением (1.4.50), а  $\bar{\epsilon}_j(\mathbf{k})$  – (1.4.62).

Согласно (ПЗ.97), сечение когерентного рассеяния и  $S(\kappa, \omega)$  имеют  $\delta$ -функциональные пики при  $\omega_j(\mathbf{k})$  (фнонное поглощение), откуда можно найти дисперсионные соотношения  $\omega = \omega_j(\mathbf{k})$ .

Для произвольной функции  $f(\omega_j(\mathbf{k}))$  в одноатомном кубическом кристалле выполняется соотношение

$$\sum_{kj} e_{\alpha}(\mathbf{k}_j) e_{\alpha'}(\mathbf{k}_j) f(\omega_j(\mathbf{k})) = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\alpha'} \sum_{kj} f(\omega_j(\mathbf{k})), \quad (\text{ПЗ.100})$$

поскольку в таком кристалле тензор второго ранга пропорционален единичному тензору. Используя (ПЗ.98) и (ПЗ.100) находим, что сечение некогерентного рассеяния для одноатомного кубического кристалла пропорционально частоте фнонного спектра. Об исследовании фнонов методами "нейтронной спектроскопии" можно про-

честь подробнее, например, в книге Лудвига [250], основные сведения о рассеянии нейтронов в конденсированном состоянии вещества приведены в работе Шерма [334].

### П3.4. Решеточная теплопроводность

Использование методов теории многих частиц для расчета теплопроводности требует, чтобы теплопроводность была выражена в терминах корреляционных функций оператора потока энергии. Трудность такой программы заключается в определении функциональной зависимости оператора потока энергии от динамических переменных системы. Следуя Энцу [132], найдем оператор потока следующим образом.

Определим плотность потока энергии  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  с помощью локального закона сохранения энергии

$$\dot{H}(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{s}(\mathbf{r}) = 0, \quad (\text{П3.101})$$

где  $H(\mathbf{r})$  — плотность энергии, которую мы определяем (см. (1.2.2), (1.3.1)) как

$$H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_l \{H_l, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l))\}, \quad (\text{П3.102})$$

$$H_l = \frac{\mathbf{p}^2(l)}{2M(l)} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_n \\ l_1 \dots l_n}} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}(l_1 \dots l_n) u_{\alpha_1}(l) u_{\alpha_2}(l_2) \dots u_{\alpha_n}(l_n). \quad (\text{П3.103})$$

Здесь  $\mathbf{R}(l)$  — мгновенное положение  $l$ -го атома, а  $\mathbf{u}(l)$  — смещение  $l$ -го атома от его равновесного положения  $\mathbf{x}(l)$  (см. (1.2.1)).

Используя фурье-образы (П3.101) по пространственной переменной (см. П2.10)), получаем

$$\dot{H}(\mathbf{q}) + i\mathbf{q}\mathbf{s}(\mathbf{q}) = 0. \quad (\text{П3.104})$$

Это уравнение определяет продольную часть плотности потока энергии

$$\mathbf{s}^{\parallel}(\mathbf{q}) = i \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \dot{H}(\mathbf{q}). \quad (\text{П3.105})$$

Для расчета фурье-образа

$$H(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_l \{H_l, e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{x}(l) + \mathbf{u}(l))}\}, \quad (\text{П3.106})$$

воспользуемся "мультипольным" разложением

$$e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{x}(l) + \mathbf{u}(l))} \approx e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}(l)} [1 - i\mathbf{q}\mathbf{u}(l) + \dots]. \quad (\text{П3.107})$$



При рассмотрении низкотемпературной теплопроводности ангармонические поправки к оператору плотности предполагают, как правило, малыми. Таким образом, пренебрегая ангармоническими членами в (ПЗ.103) и учитывая лишь первый член разложения (ПЗ.107), находим (вычисляя  $H(\mathbf{q})$  при помощи уравнения Гейзенберга)

$$\dot{H}(\mathbf{q}) = \sum_{l'l''} \frac{1}{2M(l')} \Phi_{\alpha\alpha'}(l'l'') p_{\alpha'}(l') u_{\alpha}(l) (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}(l)} - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}(l')}). \quad (\text{ПЗ.108})$$

Полный поток энергии  $\mathbf{S}$  определяется уравнением

$$\mathbf{S} = \int d\mathbf{r} \mathbf{s}(\mathbf{r}) \quad (\text{ПЗ.109})$$

и равен  $\mathbf{s}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ . Из (ПЗ.105) и (ПЗ.108) легко получить продольную компоненту  $\mathbf{S}$ . Если пренебречь продольной проекцией, полный поток энергии примет вид

$$\mathbf{S} = i \left[ \frac{\partial \dot{H}(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \right]_{\mathbf{q}=\mathbf{0}} = \sum_{l'l''} \frac{1}{2M(l')} (\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l')) \Phi_{\alpha\alpha'}(l'l'') p_{\alpha'}(l') u_{\alpha}(l). \quad (\text{ПЗ.110})$$

В частности, для кристалла (для краткости мы рассматриваем решетку Браве) с помощью (ПЗ.110), (1.3.60), (1.3.61), (1.3.37) – (1.3.40) и (1.3.65) находим

$$\begin{aligned} \mathbf{S} = & \frac{\hbar}{8} \sum_{\alpha k k' j j'} (\omega_j(\mathbf{k})/\omega_{j'}(\mathbf{k}'))^{1/2} (\omega_j^2(\mathbf{k}) - \omega_{j'}^2(\mathbf{k}')) e_{\alpha}^*(\mathbf{k}_j) e_{\alpha}(\mathbf{k}'_{j'}) \times \\ & \times \{ (b_{-k_j} - b_{k_j}^+), (b_{k'_j} + b_{-k'_j}^+) \} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',-\mathbf{K}}, \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.111})$$

где подразумевается, что производная  $\delta$ -функции (отметим, что

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \text{ уничтожается интегрированием по частям, а}$$

фигурные скобки обозначают антикоммутатор. Выполняя интегрирование по частям и учитывая, что вклад в  $\mathbf{S}$  дает лишь член  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ , находим

$$\begin{aligned} \mathbf{S} = & -\frac{\hbar}{8} \sum_{\alpha k j j'} \{ (b_{-k_j} - b_{k_j}^+), (b_{k_j} + b_{-k_j}^+) \} \times \\ & \times \left[ e_{\alpha}^*(\mathbf{k}_j) e_{\alpha}(\mathbf{k}_j) \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} (\omega_j(\mathbf{k})/\omega_{j'}(\mathbf{k}'))^{1/2} (\omega_j^2(\mathbf{k}) - \omega_{j'}^2(\mathbf{k}')) \right) \right]_{\mathbf{k}'=\mathbf{k}} + \\ & + (\omega_j(\mathbf{k})/\omega_{j'}(\mathbf{k}'))^{1/2} (\omega_j^2(\mathbf{k}) - \omega_{j'}^2(\mathbf{k}')) \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} e_{\alpha}^*(\mathbf{k}_j) e_{\alpha}(\mathbf{k}'_{j'}) \right) \Big|_{\mathbf{k}'=\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.112})$$

При пользовании (1.3.44) и (1.3.64) диагональная часть  $\mathbf{S}$  (т.е. часть  $\mathbf{S}$ , определяемая первым членом в скобках в правой части (ПЗ.112))

записывается в знакомом виде

$$S^d = \sum_{kj} \frac{\partial \omega_j(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) b_{kj}^+ b_{kj}. \quad (\text{ПЗ.113})$$

Этот член представляет собой сумму однофоновых потоков энергии, умноженную на число фононов.

Теплопроводность в терминах корреляционных функций оператора потока энергии можно получить методом неравновесного статистического оператора [132, 437], который дает возможность учесть тепловые возмущения. Этот метод приводит к следующему выражению для вероятного значения  $\bar{\mathbf{s}}(\mathbf{r})$  плотности потока энергии:

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{s}(\mathbf{r})} &= \langle \mathbf{s}(\mathbf{r}) \rangle_l + \int d\mathbf{r}' \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^0 dt e^{\epsilon t} \langle \langle \mathbf{s}(\mathbf{r}) \circ \mathbf{s}(\mathbf{r}', t, i\lambda) \rangle \rangle_l - \\ &\quad - \langle \mathbf{s}(\mathbf{r}) \rangle_l \circ \langle \mathbf{s}(\mathbf{r}', t) \rangle_l \nabla \beta(\mathbf{r}'), \quad \epsilon \rightarrow +0, \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.114})$$

где

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}, t, i\lambda) = \exp[-\lambda \int d\mathbf{r} \beta(\mathbf{r}) H(\mathbf{r})] \mathbf{s}(\mathbf{r}, t) \exp[\lambda \int d\mathbf{r} \beta(\mathbf{r}) H(\mathbf{r})], \quad (\text{ПЗ.115})$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{s}(\mathbf{r}, t) &= e^{\frac{i}{\hbar} H t} \mathbf{s}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} H t}, \\ \langle \dots \rangle_l &= \frac{\text{Sp} \left\{ \exp \left[ -\int d\mathbf{r} \beta(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \dots \right] \right\}}{\text{Sp} \left\{ \exp \left[ -\int d\mathbf{r} \beta(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \right] \right\}}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{ПЗ.116})$$

В (ПЗ.114) – (ПЗ.116)  $\beta(\mathbf{r}) = 1/kT(\mathbf{r})$  ( $T(\mathbf{r})$  – температура, зависящая от координаты), а символ  $\circ$  обозначает прямое произведение. Учитывая тот факт, что локальное равновесное значение  $\langle \mathbf{s}(\mathbf{r}) \rangle_l$  равно нулю, и используя приближение

$$\exp \left[ -\int d\mathbf{r} \beta(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \right] \approx e^{-\beta H} \quad (\text{ПЗ.117})$$

( $\beta = 1/kT$ , – средняя температура системы),

$$\nabla \beta(\mathbf{r}) \approx -\frac{1}{kT^2} \nabla T(\mathbf{r}), \quad (\text{ПЗ.118})$$

$$\langle \mathbf{s}(\mathbf{r}) \rangle \rightarrow \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{s}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (\text{ПЗ.119})$$

получаем из (ПЗ.114) следующее выражение для среднего значения  $\bar{\mathbf{S}}$  полного потока энергии для случая постоянного градиента температуры  $\nabla T$ :

$$\bar{\mathbf{S}} = \frac{1}{kT^2 V} \int_0^1 d\lambda \int_{-\infty}^0 dt e^{\epsilon t} \langle \mathbf{S} \circ \mathbf{S}(t + i\hbar\beta\lambda) \rangle (-\nabla T), \quad \epsilon \rightarrow +0, \quad (\text{ПЗ.120})$$

где  $\langle \dots \rangle = \text{Sp}(e^{-\beta H} \dots) / \text{Sp}(e^{-\beta H})$ . Двойное интегрирование в правой части (ПЗ.120) можно свести к однократному (см. [404]). Тензор теплопроводности (множитель перед  $(-\nabla T)$  в (ПЗ.120)) тогда принимает вид

$$\kappa_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{2kT^2V} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle S_{\alpha}(t) S_{\alpha'}(0) \rangle. \quad (\text{ПЗ.121})$$

Отметим, что в случае неупорядоченного гармонического твердого тела теплопроводность можно выразить с помощью (ПЗ.121) и (ПЗ.110) через конфигурационное усреднение произведения двух гриновских функций (2.1.17), что приводит к задаче о решении уравнения Бете – Солпитера [58, 143].

В качестве обзора по теории теплопроводности решетки см. работу Бека [33] (см. также [19, 208]).

## Литература

1. *Abou-Chacra R., Anderson P.W., Thouless D.J.*, J. Phys., **C6**, 1734 (1973).
2. *Abrahams E., Anderson P.W., Licciardello D.C., Ramakrishnan T.V.*, Phys. Rev. Lett., **42**, 673 (1979).
3. *Ackerman C.C., Bertman B., Fairbank H.A., Guyer R.A.*, Phys. Rev. Lett., **16**, 789 (1966).
4. *Agrawal B.K., Tripathi S., Misra A.K., Talwar D.N.*, Phys. Rev., **B19**, 5277 (1979).
5. *Akesenov V.L., Didyk A. Yu., Yushankhai V. Yu.*, Sol. State Commun., **40**, 825 (1981).
6. *Alben R., Burns G.*, Phys. Rev., **B16**, 3746 (1977).
7. *Alben R., Weaire D., Smith J.E., Brodsky M.H.*, Phys. Rev., **B11**, 2271 (1975).
8. *Allen P.B.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. III; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1980.
9. *Allender D., Bray J.W., Bardeen J.*, Phys. Rev., **B9**, 119 (1974).
10. *Aloisio M.A., Singh V.A., Roth L.M.*, J. Phys., **F11**, 1823 (1981).
11. *Amini M., Fincham D., Hockney R.W.*, J. Phys., **C12**, 4707 (1979).
12. *Anderson P.W.*, Phys. Rev., **109**, 1492 (1958).
13. *Anderson P.W.*, Rev. Mod. Phys., **50**, 191 (1978).
14. *Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M.*, Phil. Mag., **25**, 1 (1972).
15. *Anderson P.W., Thouless D.J., Abrahams E., Fisher D.S.*, Phys. Rev., **B22**, 3519 (1980).
16. *Anderson A.B., Raich J.C., Kanney L.B.*, Phys. Rev., **B15**, 5804 (1977).
17. *Anthony P.J., Anderson A.C.*, Phys. Rev., **B20**, 763 (1979).
18. *Antonioni P.D., Economou E.N.*, Phys. Rev., **B16**, 3768 (1977).
19. *Armstrong B.H.*, Phys. Rev., **B23**, 883 (1981).
20. *Aubry S.*, J. Chem. Phys., **62**, 3217 (1975).
21. *Aubry S.*, J. Chem. Phys., **64**, 3392 (1976).
22. *Aubry S.*, Seminar on the Riemann Problem Theory and Complete Integrability 1978/79; ed. D.G. Chudnovskij, Lecture Notes in Mathematics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
23. *Aubry S.*, in: Lecture Notes in Mathematics; ed. D.G. Chudnovskij, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
24. *Aubry S.*, in: Proc. of the Int. Workshop of Intrinsic Stochasticity in Plasmas; eds. G. Laval, B. Gresillon, Edition Francaise de Physique 1980.

25. *Axe J.D., Iizumi M., Shirane G.*, Phys. Rev., **B22**, 3408 (1980).
26. *Bak P., Brazovskiy S.A.*, Phys. Rev., **B17**, 3154 (1978).
27. *Barker A.S., Sievers A.J.*, Rev. Mod. Phys., **47**, Suppl. No. 2, S 1 (1975).
28. *Barker A.S.*, Phys. Rev., **B10**, 4071 (1975).
29. *Barron T.H.K., Collins J.G., White G.K.*, Adv. Phys., **29**, 609 (1980).
30. *Barron T.H.K., Klein M.L.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. I; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1974, p. 391.
31. *Battch J.H., Powell J.D.*, Phys. Rev., **B20**, 1398 (1979).
32. *Beale P.D., Sarker S., Krumhansl J.A.*, Phys. Rev., **B24**, 266 (1981).
33. *Beck H.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. II; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 205.
34. *Beck H., Meier P.F., Thellung A.*, Phys. Stat. Sol. (a) **24**, 11 (1974).
35. *Beeman D., Alben R.*, Adv. Phys., **26**, 339 (1977).
36. *Bell R.J.*, J. Phys., **C5**, L315 (1972).
37. *Bell R.J.*, Meth. Comp. Phys., **15**, 215 (1976).
38. *Bell R.J., Carnevale A., Karkjian C.R., Peterson G.E.*, J. Non-Cryst. Solids **35-36**, 1185 (1980).
39. *Berlinsky A.J.*, Rep. Prog. Phys., **42**, 1243 (1979).
40. *Bertoni C.M., Bortolani V., Calandra C., Tosatti E.*, Phys. Rev., **B9**, 1710 (1974).
41. *Beyeler H.U., Pietronero L., Strässler S.*, Phys. Rev., **B22**, 2988 (1980).
42. *Bhattacharyya A.*, Contemp. Phys., **22**, 117 (1981).
43. *Bilz H., Gliss B., Hanke W.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. I; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1974, p. 343.
44. *Bilz H., Büttner H., Bussmann-Holder A., Kress W., Schröder U.*, Phys. Rev. Lett., **48**, 264 (1982).
45. *Birman J.L.*, Space Group Theory and Infra-Red and Raman Optical Processes in Crystals, Handbuch, Physik, Vol. XXV/2b; ed. Flügge, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
46. *Bishop A.R.*, Physica, **93A**, 82 (1978).
47. *Bishop A.R., Krumhansl J.A.*, Phys. Rev., **B12**, 2824 (1975).
48. *Bishop A.R., Krumhansl J.A., Trullinger S.E.*, Physica, **1D**, 1 (1980).
49. *Bishop A.R.*, in: Physics in One Dimension, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 23; eds J. Bernasconi, T. Schneider, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 27.
50. *Blunck M.*, Z. Physik, **B31**, 1 (1978).
51. *Bonneville R.*, Phys. Rev., **B21**, 368 (1980).
52. *Bonneville R.*, Phys. Rev., **B24**, 1987 (1981).

53. *Borland R.E.*, Proc. Roy. Soc. Lond., **A274**, 529 (1963).
54. *Born M., Huang K.*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford, 1954.
55. *Born M., Oppenheimer R.*, Ann. Phys. (Leipzig), **84**, 457 (1927).
56. *Böttger H.*, Phys. Stat. Sol., **28**, 611 (1968).
57. *Böttger H.*, Phys. Stat. Sol. (b), **51**, 139 (1972).
58. *Böttger H.*, Phys. Stat. Sol. (b), **59**, 517 (1973).
59. *Böttger H.*, Phys. Stat. Sol. (b), **56**, 107 (1973).
60. *Böttger H.*, Phys. Stat. Sol. (b), **62**, 9 (1974).
61. *Böttger H.*, Phys. Stat. Sol. (b), **77**, 561 (1976).
62. *Böttger H., Kleinnert P.*, Phys. Stat. Sol. (b), **103**, 221 (1981).
63. *Böttger H., Bryksin V.V., Kleinert P.*, Phys. Stat. Sol. (b), **89**, 675 (1978).
64. *Бетгер Х., Брыксин В.В., Клейнерт П.* — ФТТ, 1979, т. 21, с. 808.
65. *Böttger H., Bryksin V.V.*, Phys. Stat. Sol. (b), **113**, 9 (1982).
66. *Brauer W., Streitwolf H.W.*, Theoretische Grundlagen der Halbleiterphysik, Akademie-Verlag, Berlin, 1977.
67. *Brewer S.A.*, Phys. Rev. Lett., **46**, 778 (1981).
68. *Brener N.E., Fry J.L.*, Phys. Rev., **B19**, 1720 (1979).
69. *Brener N.E., Fry J.L.*, Phys. Rev., **B22**, 2737 (1980).
70. *Brenig W., Martin A.J.*, Z. Physik, **B21**, 203 (1975).
71. *Бтовман Е.С., Кэган Ю.М.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. I; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1974, p. 191.
72. *Bruce A.D.*, in: Solitons in Condensed Matter Physics, Proc. sympos. on nonlinear (soliton) structure and dynamics in condensed matter. Oxford; eds. A.R. Bishop, T. Schneider, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, p. 116.
73. *Bruce A.D.*, Adv. Phys., **29**, 111 (1980).
74. *Bruce A.D., Cowley R.A.*, J. Phys., **C6**, 2422 (1973).
75. *Bruce A.D., Cowley R.A.*, Adv. Phys., **29**, 219 (1980).
76. *Bruce A.D., Cowley R.A., Murray A.F.*, J. Phys., **C11**, 3591 (1978).
77. *Bruce A.D., Müller K.A., Berlinger W.*, Phys. Rev. Lett., **42**, 185 (1979).
78. *Bruce A.D., Taylor W., Murray A.F.*, J. Phys., **C13**, 483 (1980).
79. *Bruce D.*, J. Phys., **C13**, 4615 (1980).
80. *Булаевский Л.Н., Хомский Д.И.* — ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1863.
81. *Bullough R.K.*, in: Interaction of Radiation with Condensed Matter, Vol. I, Vienna, 1977, p. 381.
82. *Burns G., Alben R., Dacol F.H., Shafer M.W.*, Phys. Rev., **20**, 638 (1979).
83. *Burstein E., Maradudin A.A., Minnick R.*, in: Phonons; ed. M.A. Nussimovici, Flammarion, Paris, p. 48, 1971.

84. *Butler H.*, Phys. Rev., **B8**, 4499 (1973).
85. *Будзин А.И., Булаевский Л.Н.* — ФТТ, 1977, т. 19, с. 3435.
86. *Brüesch P.*, Phonons: Theory and Experiments I; Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 34; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
87. *Car R., Tosatti E., Baroni S., Leelaprute S.*, Phys. Rev., **B24**, 985 (1981).
88. *Carles R., Zwick A., Renucci M.A., Renucci J.B.*, Sol. State Commun., **41**, 557 (1982).
89. *Caron L.G.*, Phys. Rev., **B13**, 4545 (1976).
90. *Chang I.F.*, Phys. Rev., **B14**, 4318 (1976).
91. *Chang I.F., Mitra S.S.*, Phys. Rev., **172**, 924 (1968).
92. *Chang I.F., Mitra S.S.*, Adv. Phys., **20**, 359 (1971).
93. *Chui S.T., Weeks J.D.*, Phys. Rev., **B21**, 4413 (1980).
94. *Clark R., Gray J.N., Homma H., Winokur M.J.*, Phys. Rev. Lett., **47**, 1407 (1981).
95. *Cochran W.*, CRC Crit. Rev. Solid State Sci., **2**, 1 (1971).
96. *Connell G.A.N., Lucovsky G.*, J. Non-Cryst. Solids, **31**, 123 (1978).
97. *Connell G.A.N., Temkin R.J.*, Phys. Rev., **B9**, 5323 (1974).
98. *Copley J.R.D., Lovesey W.*, Rep. Prog. Phys., **38**, 461 (1975).
99. *Couchman P.R.*, Phil. Mag., **40**, 637 (1979).
100. *Coutinho S., Pitanga P., Lederer P.*, Phys. Rev., **B23**, 4567 (1981).
101. *Cowley R.A.*, Adv. Phys., **12**, 421 (1963).
102. *Cowley R.A.*, Phil Mag., **11**, 673 (1965).
103. *Cowley R.A.*, Adv. Phys., **29**, 1 (1980).
104. *Cowley R.A., Coombs G.J.*, J. Phys., **C16**, 121, 143 (1973).
105. *Cowley R.A., Woods A.D.*, Canad. J. Phys., **49**, 177 (1971).
106. *Currie J.F., Krumhansl J.A., Bishop A.R., Trullinger S.E.*, Phys. Rev., **B22**, 477 (1980).
107. *Dawber P.G., Elliott R.J.*, Proc. Roy. Soc., **273**, 222 (1963).
108. *Dawber P.G., Elliott R.J.*, Proc. Phys. Soc., **81**, 453 (1963).
109. *Dean P.*, Proc. Phys. Soc., **84**, 727 (1964).
110. *Dean P.*, Rev. Mod. Phys., **44**, 127 (1972).
111. *Dean P., Bacon M.D.*, Proc. Phys. Soc., **81**, 642 (1963).
112. *Debye P.*, Ann. Phys. (Leipzig), **39**, 789 (1912).
113. *Dederichs P.H., Zeller R.*, Phys. Rev., **B14**, 2314 (1976).
114. *Diederich S.*, Phys. Rev., **B24**, 3186, 3193 (1981).
115. *Diehl H.W.*, Z. Physik, **B27**, 189 (1977).
116. *Diehl H.W., Leath P.L.*, Phys. Rev., **B19**, 587 (1979).
117. *Dieterich U.*, Adv. Phys., **25**, 615 (1976).

118. *Dietesche W., Kinder H.*, Phys. Rev. Lett., **43**, 1413 (1979).
119. *Djordjevic R., Elliott R.J., Fujiwara T.*, J. Phys., **C12**, 2519 (1979).
120. *Dolgov O.V., Kirzhnits D.A., Maksimov E.G.*, Rev. Mod. Phys., **53**, 81 (1981).
121. *Dolling G.*, in: Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, Vol. II, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, p. 37.
122. *Dolling G.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. I; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1974, p. 541.
123. *Ducastelle F.*, J. Phys., **C7**, 1795 (1974).
124. *Duthler C.J.*, Phys. Rev., **B14**, 4606 (1976).
125. *Economou E.N.*, Sol. State Commun., **9**, 1317 (1971).
126. *Economou E.N., Cohen M.H.*, Phys. Rev., **B5**, 2931 (1972).
127. *Eilenberger G.*, Solitons, Mathematical Methods for Physicists, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 19; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
128. *Elliott R.J., Krumhansl J.A., Leath P.L.*, Rev. Mod. Phys., **46**, 465 (1974).
129. *Elliott R.J., Taylor D.W.*, Proc. Roy. Soc., **296**, 161 (1967).
130. *Emery V.J., Axe J.D.*, Phys. Rev. Lett., **40**, 1507 (1978).
131. *Enderlein R., Peuker K., Bechstedt F.*, Phys. Stat. Sol. (b), **92**, 149 (1979).
132. *Enz C.P.*, Ann. Phys., **46**, 114 (1968).
133. *Enz C.P.*, Rev. Mod. Phys., **46**, 705 (1974).
134. *Fain S. C., Chinn M.D., Diehl R.*, Phys. Rev., **B21**, 4170 (1980).
135. *Falter C., Selmke M.*, Phys. Rev., **B21**, 2078 (1980).
136. *Falter C., Selmke M.*, Phys. Rev., **B24**, 586 (1981).
137. *Fenton E.W.*, J. Phys., **C14**, 4217 (1981).
138. *Fermi E., Pasta J.R., Ulam S.M.*, Los Alamos Sci. Lab. Rep. LA-1940; Collected works of Enrico Fermi, Vol. II, Univ. Chicago Press, Chicago, 1955, p. 978.
139. *Fertel J.H., Perry C.H.*, Phys. Rev., **184**, 874 (1969).
140. *Fertis A.C., Anderiotis A. N., Economou E.N.*, Phys. Rev., **B24**, 5806 (1981).
141. *Fetter A.L., Walecka J.D.*, Quantum Theory of Many-Particle Systems, McGraw-Hill, New York, 1971.
142. *Fleming R.M., Moncton D.E., McWhan D.B., di Salvo F.J.*, Phys. Rev. Lett., **45**, 576 (1980).
143. *Flicker J.K., Leath P.L.*, Phys. Rev., **B7**, 2296 (1973).



144. *Fogel M.B., Trullinger S.E., Bishop A.R., Krumhansl J.A.*, Phys. Rev., **B 15**, 1578 (1977).
145. *Frenkel I., Kontorova T.*, J. Phys. USSR, **1**, 37 (1939).
146. *Friend R.H., Jerome D.*, J. Phys., **C12**, 1441 (1979).
147. *Fröhlich H.*, Proc. Roy. Soc., **A 223**, 296 (1954).
148. *Fujita T., Hori J.*, J. Phys., **C5**, 1059 (1972).
149. *Galeener F.L., Sen P.N.*, Phys. Rev., **B 17**, 1928 (1978).
150. *Gaskell P.H.*, J. Phys., **C12**, 4337 (1979).
151. *Geick R.*, Z. Physik, **166**, 122 (1962).
152. *Genzel L., Bauhofer W.*, Z Physik., **B 25**, 13 (1976).
153. *Genzel L., Happ H., Weber R.*, Z. Physik, **154**, 13 (1959).
154. *Gillis N.S., Koehler T.R.*, Phys. Rev., **B 4**, 3971 (1971).
155. *Gillis N.S., Koehler T.R.*, Phys. Rev., **B 5**, 1925 (1972).
156. *Gilroy K.S., Phillips W.A.*, Phil. Mag., **B 43**, 735 (1981).
157. *Gläser W.*, Festkörperprobleme XIV ; ed. O. Madelung, Verlag Vieweg und Sohn GmbH, Braunschweig, p. 205, 1974.
158. *Goda M.*, J. Phys., **C15**, 435 (1982).
159. *Golding B.*, J. Non-Cryst. Solids, **35-36**, 1125 (1980).
160. *Goncalves da Silva C.E.T., Koiller B.*, Sol. State Commun., **40**, 215 (1981).
161. *Gonis A., Garland J.W.*, Phys. Rev., **B 18**, 3999 (1978).
162. *Gray L.J., Kaplan T.*, Phys. Rev., **B 24**, 1872 (1981).
163. *Гуревич В.Л.* Кинетика фоонных систем. — М.: Наука, 1980.
164. *Guyer R.* Sol. State Phys., **23**, 413 (1969).
165. *Hammer C.L., Shrauner J.E., de Facio B.*, Phys. Rev., **B 23**, 5890 (1981).
166. *Handrich K., Kobe S.*, Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika, Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
167. *Hanke W.*, Phys. Rev., **B 8**, 4585 (1973).
168. *Hanke W.*, Adv. Phys., **27**, 287 (1978).
169. *Hansen F.Y.*, Phys. Rev., **B 18**, 4015 (1978).
170. *Halperin B.I., Varma C.M.*, Phys. Rev., **B 14**, 4030 (1976).
171. *Hardy J.R.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. I; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1974, p. 157.
172. *Harris A.B., Lubensky T.C.*, Phys. Rev., **B 23**, 2640 (1981).
173. *Hasenfratz W., Klein R.*, Physica, **89A**, 191 (1977).
174. *Heeger A.J.*, Comm. Sol. State Phys., **10**, 133 (1982).
175. *Heimendahl L.V., Thorpe M.F.*, J. Phys., **F 5**, L87 (1975).
176. *von Heimendahl L.*, L. Phys., **F 9**, 161 (1979).
177. *Heinrichs J.*, Phys. Rev., **B 16**, 4365 (1977).

178. *Hirota T.*, Prog. Theor. Phys., **50**, 1240 (1973).
179. *Hirsch J.E.*, Phys. Rev., **B18**, 3976 (1978).
180. *Homer H.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. I; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, p. 451, 1974.
181. *Horovitz B.*, Sol. State Commun., **34**, 61 (1980).
182. *Horovitz B., Krumhansl J.A.*, Sol. State Commun., **26**, 81 (1978).
183. *Horovitz B., Murray J.L., Krumhansl J.A.*, Phys. Rev., **B18**, 3549 (1978).
184. *van Hove L.*, Phys. Rev., **89**, 1189 (1953).
185. *Hunklinger S.*, in: Proc. satell. symp. on microwave acoust. of the 8th intern. congr. acoust.; eds. E.R. Dobb, J.K. Wigmore, Lancaster, 1974.
186. *Lizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K.*, Phys. Rev., **B15**, 4392 (1977).
187. *Ikezi H., Taylor R.J., Baker R.D.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 11 (1970).
188. *Ishii K.*, Prog. Theor. Phys. Suppl., **53**, 77 (1973).
189. *Itoh M., Niizeki K., Watabe M.*, J. Phys., **F11**, 1605 (1981).
190. *Jackson H.E., Walker C.T., McNelly T.F.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 26 (1970).
191. *Jacucci G., Klein M.L., Taylor R.*, Phys. Rev., **B18**, 3782 (1978).
192. *Jahne E., Ulrici B.*, Phys. Stat. Sol. (b), **101**, 169 (1980).
193. *Janner A., Janssen T.*, Phys. Rev., **B15**, 643 (1977).
194. *Janssen T.*, J. Phys., **C12**, 5381 (1979).
195. *Jaswal S.S.*, Phys. Rev., **137**, A302 (1965).
196. *Joannopoulos J.D.*, Non-Cryst. Solids, **32**, 241 (1979).
197. *Joannopoulos J.D., Yndurain F.*, Phys. Rev., **B10**, 5146 (1974).
198. *Jones D.P., Thomas N., Phillips W.A.*, Phil. Mag., **38**, 271 (1978).
199. *Joos B.*, Sol. State Commun., **42**, 709 (1982).
200. *Kamitakahara W.A., Taylor D.W.*, Phys. Rev., **B10**, 1190 (1974).
201. *Kamitakahara W.A., Copley R.D.*, Phys. Rev., **B18**, 3772 (1978).
202. *Kaneyoshi T.*, J. Phys. Soc. Japan, **45**, 1835 (1978).
203. *Kaplan T., Gray L.J.*, Phys. Rev., **B14**, 3462 (1976).
204. *Kaplan T., Leath P.L., Gray L.J., Diehl H.W.*, Phys. Rev., **B21**, 4230 (1980).
205. *Kaveh M.*, Phys. Rev., **B24**, 619 (1981).
206. *Kim K., Nelkin M.*, Phys. Rev., **B7**, 2762 (1973).
207. *Kimball J.C., Fong C.Y., Shen Y.R.*, Phys. Rev., **B23**, 4946 (1981).
208. *Kirczenow G.*, Ann. Phys. (N.Y.), **125**, 1 (1980).
209. *Kirzhnits D.A.*, Field Theoretical Methods in Many-Body Systems, Pergamon Press, Oxford, 1967.

210. Klein M.L., Horton G.K., J. Low Temp. Phys., **9**, 151 (1972).
211. Kleinert P., Phys. Stat. Sol. (b), **95**, 163 (1979).
212. Kleinert P., Leihkauf R., Phys. Stat. Sol. (b), **97**, 491 (1980).
213. Kleinert P., Leihkauf R., Phys. Stat. Sol. (b), **105**, K67 (1981).
214. Klug D.D., Whalley E., J. Chem. Phys., **71**, 2903 (1979).
215. Kobayashi S., Takeuchi S., J. Phys., **C 13**, L969 (1980).
216. Koehler T.R., Bishop A.R., Krumhansl J.A., Schrieffer J.R., Sol. State Commun., **17**, 1515 (1975).
217. Koehler T.R., in: Dynamical Properties of Solids, Vol. II: eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 1.
218. Koehler T.R., Lee P.A., Phys. Rev., **B 16**, 5263 (1977).
219. Kondo J., Yamadji K., J. Phys. Soc. Jap., **43**, 424 (1977).
220. Kotani A., J. Phys. Soc. Jap., **42**, 408, 416 (1977).
221. Kramer H.A., Heisenberg W., Z. Physik, **31**, 681 (1925).
222. Kramer B., MacKinnon A., Weaire D., Phys. Rev., **B 23**, 6357 (1981).
223. Krumhansl J.A., Matthew J.A.D., Phys. Rev., **166**, 856 (1968).
224. Krumhansl J.A., Schrieffer J.R., Phys. Rev., **B 11**, 3535 (1975).
225. Kumar V., Joshi S.K., Phys. Rev., **B 18**, 2515 (1981).
226. Kung K., Martin R.M., Phys. Rev. Lett., **48**, 406 (1982).
227. Kurosawa T., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1298 (1961).
228. Lacina W.B., Pershan P.S., Phys. Rev., **B 1**, 1765 (1970).
229. Landau L.D., Lifshitz E.M., Statistical Physics, Pergamon Press London, 1959, p. 482.
230. de Lange C., Janssen T., J. Phys., **C 14**, 5269 (1981).
231. Lannin J.S., Phys. Rev., **B 16**, 1510 (1977).
232. Laughlin R.B., Joannopoulos J.D., Phys. Rev., **B 16**, 2942 (1977).
233. Laughlin R.B., Joannopoulos J.D., Phys. Rev., **B 17**, 4922 (1978).
234. Mc Laughlin D.W., in: Physics in One Dimension, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 23; eds. J. Bernasconi, T. Schneider, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 13.
235. Leadbetter A.J., Litchinsky D., Disc. Faraday Soc., **50**, 62 (1970).
236. Leadbetter A.J., Stringfellow M.W., Neutron Inelastic Scattering, Proceedings of the Grenoble, IAEA, Vienna, 1972, p. 501.
237. Leath P.L., Goodman B., Phys. Rev., **181**, 1062 (1969).
238. Lee P.A., Rice T.M., Anderson P.W., Phys. Rev. Lett., **31**, 703 (1974).
239. Leibfried G., Ludwig W., Sol. State Phys., **12**, 275 (1961).
240. Leigh R.S., Szigeti B., Tewary V.K., Proc. Roy. Soc., **A320**, 505 (1971).
241. Leung K.M., Hone D.W., Mills D.L., Riseborough P.S., Trullinger S.E., Phys. Rev., **B 21**, 4017 (1980).

242. *Licciardello D.C., Economou E.N.*, Phys. Rev., **B11**, 3697 (1975).
243. *Lindemann F.A.*, Z. Physik, **11**, 609 (1910).
244. *Littlewood P.B.*, J. Phys., **C12**, 4441 (1979).
245. *Löhneysen H.v., Schink H.J.*, Phys. Rev. Lett., **48**, 1121 (1982).
246. *Loponen M.T., Dynes R.C., Narayanamurti V., Carno J.P.*, Phys. Rev., **B25**, 1161 (1982).
247. *Loundes R.P., Rastogi A.*, Phys. Rev., **B14**, 3598 (1976).
248. *Lucovsky G., Martin R.M.*, J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 185 (1982).
249. *Lukovsky G., Burnham R.D., Alimonda A.S.*, Phys. Rev., **B14**, 2503 (1976).
250. *Ludwig W.*, Recent Developments in Lattice Theory, in: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 43; ed. G. Höhler, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
251. *Лукун В.И.* - ФТТ, 1977, т. 19, с. 379.
252. *Lyddane R.H., Sachs R.G., Teller E.*, Phys. Rev., **59**, 673 (1941).
253. *Maradudin A.A.*, Solid State Phys., **19**, 1 (1966).
254. *Maradudin A.A.*, Solid State Phys., **18**, 273 (1966).
255. *Maradudin A.A.*, Solid State Phys., **19**, 1 (1966).
256. *Maradudin A.A., Fein A.E.*, Phys. Rev., **128**, 2589 (1962).
257. *Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H., Ipatova I.P.*, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, 2nd, Ed., Academic Press, New York, 1971.
258. *Maradudin A.A., Vosko S.H.*, Rev. Mod. Phys., **40**, 1 (1968).
259. *Matsubara T., Kamiya K.*, Prog. Theor. Phys., **58**, 767 (1977).
260. *Matsushita E., Matsubara T.*, Prog. Theor. Phys., **59**, 15 (1978).
261. *Mattis D.C.*, The Theory of Magnetism I., Statics and Dynamics, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 17; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 206, 1981.
262. *Meissner G.*, Phys. Rev. Lett., **21**, 435 (1968).
263. *Mertens F.G., Büttner H.*, Phys. Rev. Lett., **84A**, 335 (1981).
264. *Mc Millan W.L.*, Phys. Rev., **B14**, 1496 (1976).
265. *Mc Millan W.L.*, Phys. Rev., **B16**, 4655 (1977).
266. *Mokross F., Büttner H.*, Phys. Rev., **A24**, 2826 (1981).
267. *Monga M.R., Jindal V.K., Pathak K.N.*, Phys. Rev., **B19**, 1230 (1979).
268. *Montgomery C.G.*, J. Low Temp. Phys. **39**, 13 (1980).
269. *Mook H.A., Wakabayashi N., Pan D.*, Phys. Rev. Lett., **34**, 1029 (1975).
270. *Mostoller M., Kaplan T.*, Phys. Rev., **B16**, 2350 (1977).
271. *Mostoller M., Kaplan T.*, Phys. Rev., **B19**, 3938 (1979).
272. *Mott N.F., Twose W.D.*, Adv. Phys., **10**, 107 (1961).
273. *Müller K.A., Burkard H.*, Phys. Rev., **B19**, 3593 (1979).

274. *Myles C.W., Dow J.D.*, Phys. Rev., **B 19**, 4939 (1979).
275. *Nakanishi H., Machida K., Matsubara T.*, Prog. Theor. Phys., **67**, 1305 (1982).
276. *Nakamura A.*, Prog. Theor. Phys., **59**, 1447 (1978).
277. *Nakao M., Doyama M.*, J. Phys., **F 11**, 1585 (1981).
278. *Narayanamurti V., Dynes R.C.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 1461 (1972).
279. *Nattermann T.*, J. Phys., **C13**, L 265 (1980).
280. *Mc Nelly T.F., Rogers S.J., Channin P.J., Rollefson R.J., Goubeau W.M., Schmidt G.F., Krumhansl J.A., Pohl R.O.*, Phys. Rev. Lett., **24**, 100 (1970).
281. *Nemanich R.J.*, Phys. Rev., **B 16**, 1655 (1977).
282. *Nilsson G., Nelin G.*, Phys. Rev., **B 6**, 3777 (1972).
283. *Nishioka K., Lee J.K.*, Phil. Mag., **A44**, 779 (1981).
284. *Novaco A.D.*, Phys. Rev., **B 22**, 1645 (1980).
285. *Odagaki T., Yonezawa F.*, Sol. State Commun., **27**, 1203, 1207 (1978).
286. *Odagaki T., Yonezawa F.*, J. Phys. Soc. Jap., **47**, 379, 388 (1979).
287. *Odagaki T., Lax M.*, Phys. Rev., **B 24**, 5284 (1981).
288. *Painter R.D., Hartmann W.H.*, Phys. Rev., **B 13**, 479 (1976).
289. *Papatriantafillou C., Economou E.N., Eggarter T.P.*, Phys. Rev., **B 13**, 910 (1976).
290. *Paskin A., de Kreiner A.M.L., Shukla K., Welch D.O., Dienes G.J.*, Phys. Rev., **B 25**, 1297 (1982).
291. *Patton B.R., Sham L.J.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 638 (1979).
292. *Peierls R.E.*, Quantum Theory of Solids, Oxford University Press, Oxford, p. 108, 1955.
293. *Petschek R.G.*, Phys. Rev., **B 22**, 1409 (1980).
294. *Phillips J.C.*, Phys. Rev., **104**, 1263 (1956).
295. *Phillips W.A.*, J. Low-Temp. Phys., **7**, 351 (1972).
296. *Phillips W.A.*, J. Non-Cryst. Solids, **31**, 267 (1978).
297. *Pick R.M.*, in: Phonons; ed. M.A. Nusimovici, Flammarion, Paris, p. 20, 1971.
298. *Pick R., Cohen M.H., Martin R.M.*, Phys. Rev., **B 1**, 910 (1970).
299. *Pietronero L., Strässler S.*, Sol State Commun., **27**, 1041 (1978).
300. *Pietronero L., Strässler S.*, Phys. Rev. Lett., **42**, 188 (1979).
301. *Pietronero L., Schneider W.R., Strässler S.*, Phys. Rev., **B 24**, 2187 (1981).
302. *Placzek G.*, in: Handbuch der Radiologie, Vol. 6; ed. E. Marx, Teubner, Leipzig, 1934.
303. *Plakida N.M., Siklos T.*, Phys. Stat. Sol., **33**, 103 (1969).

304. *Плакида Н.М.* В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля/ Под ред. Н.Н. Боголюбова. — М.: Наука, 1978, т. 75, с. 205.
305. *Plakida N.M., Siklóš T.*, Acta phys. Hungar., **45**, 37 (1978).
306. *Plumelle P., Talware D.N., Vandevyver M., Kung K., Zigone M.*, Phys. Rev., **B 20**, 4199 (1979).
307. *Pohl D.W., Imiger V.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 480 (1976).
308. *Покровский В.Л., Таланов А.Л.* — ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1151.
309. *Pokrovskij V.L., Talapov A.L.*, Phys. Rev. Lett., **42**, 65 (1979).
310. *Pollard W.B., Ioannopoulos J.D.*, Phys. Rev., **B 17**, 1778 (1978).
311. *Pollard W.B., Ioannopoulos J.D.*, Phys. Rev., **B 21**, 760 (1980).
312. *Pollard W.B., Ioannopoulos J.D.*, Phys. Rev., **B 23**, 5263 (1981).
313. *Polk D.E.*, J. Non-Cryst. Solids, **5**, 365 (1971).
314. *Press W.B., Renker B., Schulz H., Böhm H.*, Phys. Rev., **B 21**, 1250 (1980).
315. *Puri A., Odagaki T.*, Phys. Rev., **B 24**, 5541 (1981).
316. *Quang D.N., Esser B., Keiper R.*, Phys. Stat. Sol. (b), **99**, 103 (1980).
317. *Rahman A.*, Phys. Rev., **136**, A405 (1964).
318. *Rasing Th., Wyder P., Janner A., Janssen T.*, Sol. State Commun., **41**, 715 (1982).
319. *Rebbi C.*, Scientific American, **240**, 76 (1979).
320. *Rehr J.J., Alben R.*, Phys. Rev., **B 16**, 2400 (1977).
321. *Renker B., Rietschel H., Pinschovius L., Gläser W., Bruesch W., Kuse D., Rice M.J.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 1144 (1973).
322. *Rice M.J., Strässler S.*, Sol. State Commun., **13**, 125 (1973).
323. *Riste T., Samuelsen E.J., Otnes K., Feder J.*, Sol. State Commun., **9**, 1455 (1971).
324. *Rosenstock H.B.*, Phys. Rev., **97**, 290 (1955).
325. *Roth L.M.*, J. Phys., **C 12**, 4879 (1979).
326. *Ruffa A.R.*, Phys. Rev., **B 24**, 6915 (1981).
327. *Sahni P.S., Mazonko G.F.*, Phys. Rev., **B 20**, 4674 (1979).
328. *Sahni P.S.*, Phys. Rev., **B 23**, 1325 (1981).
329. *Saits B.H., Conturie S., Slichter C.P.*, Phys. Rev., **B 23**, 5142 (1981).
330. *Sarbach S.*, Phys. Rev., **B 15**, 2694 (1977).
331. *Sarkar S.K., Sengupta S.*, Phys. Stat. Sol. (b), **83**, 263 (1977).
332. *Sarker S., Damany E.*, Phys. Rev., **B 23**, 6018 (1981).
333. *Scalpinio D.J., Sears M., Ferrell R.A.*, Phys. Rev., **B 6**, 3409 (1972).
334. *Scherm R.*, Ann. Physique (Paris), **7**, 349 (1972).

335. *Schmeltzer D., Beserman R.*, Phys. Rev. Lett., **47**, 860 (1981).
336. *Schmidt V.H.*, Phys. Rev., **B11**, 4397 (1979).
337. *Schneider T., Beck H., Stoll E.*, Phys. Rev., **B13**, 1123 (1976).
338. *Schneider T., Stoll E.*, Phys. Rev., **B13**, 1216 (1976).
339. *Schneider T., Stoll E.*, Phys. Rev., **B18**, 6468 (1978).
340. *Schneider T., Stoll E.*, Phys. Rev., **B17**, 1302 (1978).
341. *Schneider T., Stoll E.*, Phys. Rev., **B22**, 5317 (1980).
342. *Schneider T., Stoll E.*, Phys. Rev., **B23**, 4631 (1981).
343. *Schulz H.J.*, Phys. Rev., **B18**, 5756 (1978).
344. *Schuster H.G.*, Phys. Rev., **B11**, 613 (1975).
345. *Scott A.C., Chu F.Y.F., Mc Laughlin D.W.*, Proc. IEEE, **61**, 1443 (1973).
346. *Sen P.N., Hartman W.M.*, Phys. Rev., **B9**, 367 (1974).
347. *Sen P.N., Thorpe M.F.*, Phys. Rev., **B15**, 4030 (1977).
348. *Sethna J.P.*, Phys. Rev., **B24**, 698 (1981).
349. *Sham L.J.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. I; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, 1974, p. 301.
350. *Sherrington D.W.*, J. Phys., **C4**, 2771 (1971).
351. *Shukla K.A., Paskin A., Welch D.O., Dienes G.J.*, Phys. Rev., **B24**, 724 (1981).
352. *Singh R.K.*, Phys. Rep., **85**, 259 (1982).
353. *Sinha S.K.*, CRC Crit. Rev. Solid State Sci., **3**, 273 (1973).
354. *Sinha S.K.*, in Proc. conf. on lattice dynamics, Flammarion, Paris, 1978, p. 7.
355. *Sinha S.K.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. III; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1980, p. 1.
356. *Smith H.G., Gläser W.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 1611 (1970).
357. *Snyman A.J., van der Merwe J.H.*, Surf. Sci., **42**, 190 (1974).
358. *Sokoloff J.B.*, Phys. Rev., **B16**, 3367 (1977).
359. *Sokoloff J.B.*, Phys. Rev., **B23**, 6422 (1981).
360. *Soukoulis C.M., Economou E.N.*, Phys. Rev. Lett., **45**, 1590 (1980).
361. *Soukoulis C.M., Economou E.N.*, J. Phys., **C14**, L221 (1981).
362. *Soukoulis C.M., Economou E.N.*, Phys. Rev. Lett., **48**, 1043 (1982).
363. *Soven P.*, Phys. Rev., **156**, 809 (1967).
364. *Steinhardt P., Alben R., Weaire D.*, J. Non-Cryst. Solids, **15**, 199 (1974).
365. *Stephen M.J.*, J. Stat. Phys., **25**, 563 (1981).
366. *Stephens P.W., Heiney P., Birgeneau R.J., Horn P.M.*, Phys. Rev. Lett., **43**, 47 (1979).

367. *Suck J.B., Rudin H., Güntherodt H.J., Beck H.*, J. Phys., **C13**, L1045 (1980).
368. *Suck J.B., Rudin H., Güntherodt H.J., Beck H.*, J. Phys., **F 11**, 1375 (1981).
369. *Sugiyama M., Okamoto H.*, Prog. Theor. Phys., **64**, 1945 (1980).
370. *Suits B.H., Couturie S., Slichter C.P.*, Phys. Rev., Lett., **45**, 194 (1980).
371. *Sussmann J.A., Thellung A.*, Proc. Phys. Soc., **81**, 1122 (1963).
372. *Szabo N.*, J. Phys., **C9**, 259 (1976).
373. *Takayama H., Maki K.*, Phys. Rev., **B 20**, 3223, 5002, 5009 (1979).
374. *Takayama H., Maki K.*, Phys. Rev., **B 21**, 4558 (1980).
375. *Takeno S.*, Prog. Theor. Phys. Suppl., **45**, 137 (1970).
376. *Takeno S., Goda M.*, Prog. Theor. Phys., **45**, 331 (1971).
377. *Taylor D.W.*, Phys. Rev., **156**, 1017 (1967).
378. *Taylor D.W.*, Sol. State Commun., **13**, 117 (1973).
379. *Taylor D.W.*, in: Dynamical Properties of solids, Vol. II; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1975, p. 285.
380. *Taylor D.W.*, J. Phys., **C9**, 453 (1976).
381. *Thellung A., Weiss K.*, Phys. kondens. Materie, **9**, 300 (1969).
382. *Theodorakopoulos N.*, Z. Physik, **B 33**, 385 (1979).
383. *Theodorou G., Rice T.M.*, Phys. Rev., **B 18**, 2840 (1978).
384. *Thorpe M.F.*, Phys. Rev., **B 8**, 5352 (1972).
385. *Thorpe M.F.*, Phys. Rev., **B 8**, 5352 (1973).
386. *Thorpe M.F., Galeener F.L.*, Phys. Rev., **B 22**, 3078 (1980).
387. *Tsukada M.*, J. Phys. Soc. Jap., **32**, 1475 (1972).
388. *Toda M.*, J. Phys. Soc. Jap., **22**, 431; **23**, 501 (1967).
389. *Toda M.*, Prog. Theor. Phys. Suppl., **45**, 174 (1970).
390. *Toda M.*, Phys. Rep., **18C**, 1 (1975).
391. *Toda M.*, Prog. Theor. Phys. Suppl., **59**, 1 (1976).
392. *Toda M.*, Theory of Nonlinear Lattices, Springer Series in Solid State Sciences, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
393. *Толпыго К.Б.* — ЖЭТФ, 1950, т. 20, с. 497.
394. *Толпыго К.Б.* — Укр. физ. журн., 1959, т. 4, с. 72.
395. *Toombs G.A.*, Phys. Rep., **40C**, 182 (1978).
396. *Tsunoda Y., Kuitomi N., Wakabayashi N., Nicklow R.M., Smith H.G.*, Phys. Rev., **B 19**, 2876 (1979).
397. *Turner R.D., Inkson J.C.*, J. Phys., **C11**, 3961 (1978).
398. *Valkering T.P., de Lange C.*, J. Phys., **A13**, 1607 (1980).



399. *Varma C.M.*, Phys. Rev., **B14**, 244 (1976).
400. *Varma C.M., Weber W.*, Phys. Rev., **B12**, 6142 (1979).
401. *Varshney S.C., Vetelino J.F., Mitra S.S., Chang I.F.*, Phys. Rev., **B12**, 5912 (1975).
402. *Velicky B., Kirkpatrick S., Ehrenreich H.*, Phys. Rev., **175**, 747 (1968).
403. *Ventura I.*, Phys. Rev., **B24**, 2812 (1981).
404. *Verboven E.*, Physica (Utrecht), **26**, 1091 (1960).
405. *Verlet L.*, Phys. Rev., **159**, 98 (1967).
406. *Verleur H.W., Barker A.S.*, Phys. Rev., **149**, 715 (1966).
407. *Villain J.*, in: Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems; ed. T.Riste, Plenum, New York, 1980, p. 322.
408. *Visscher W.M., Gubernatis J.E.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. IV; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, p. 63, 1980.
409. *Vollhardt D., Wolfle P.*, Phys. Rev. Lett., **48**, 699 (1982).
410. *Walnut T.H., Nafie L.A.*, J. Chem. Phys., **67**, 1491 (1977).
411. *Weaire D., Taylor P.C.*, in: Dynamical Properties of Solids, Vol. IV; eds. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, p. 1, 1980.
412. *Weber W.*, Phys. Rev., **B15**, 4789 (1977).
413. *Weber W., Roedhammer R., Pintschovius L., Reichardt W., Gompf F., Christensen A.N.*, Phys. Rev., Lett., **43**, 868 (1979).
414. *Wegner F.*, Z. Physik, **B25**, 327 (1976).
415. *Weilacher K.H., Bross H.*, J. Phys., **F11**, 2253 (1977).
416. *de Wette F.W., Nijboer R.A.*, Phys. Lett., **18**, 19 (1965).
417. *Werthamer N.R.*, Phys. Rev., **B1**, 572 (1970).
418. *Whitelaw D.J.*, J. Phys., **C14**, 2871 (1981).
419. *Whitham F.R.S.*, Linear and Nonlinear Waves, John Wiley and Sons, New York, 1974.
420. *Wigner E.P.*, Group Theory and its Application to the Quantum Theory of Atomic Spectra, Academic Press, New York, London, 1959.
421. *Wojtczak L., Siklos' T., Mrygon B., Mielnicki J.*, Phys. Stat. Sol (b), **109**, 483 (1982).
422. *Woods A.D.B., Cowley R.A.*, Rep. Prog. Phys., **36**, 1135 (1973).
423. *Worlton T.G., Warren J.L.*, Comp. Phys. Commun., **3**, 88 (1972).
424. *Wu.S.Y., Bowen S.P., Dy K.S.*, CRC Crit. Rev. Solid State Sci., **10**, 43 (1980).
425. *Yamamoto R., Haga K., Mihara T., Doyama M.*, J. Phys., **F10**, 1389 (1980).

426. *Yndurain F., Sen P.*, Phys. Rev., **B 14**, 531 (1976).
427. *Yndurain F.*, Phys. Rev., **B 18**, 2876 (1978).
428. *Yonezawa F., Morigaki K.*, Progr. Theor. Phys. Suppl., **53**, 1 (1973).
429. *Yoshida F., Takeno S.*, J. Phys., **C11**, 2895 (1978).
430. *Yoshida F., Sakuma T.*, Prog. Theor. Phys., **67**, 1379 (1982).
431. *Zabusky N.J., Kruskal M.D.*, Phys. Rev. Lett., **15**, 240 (1965).
432. *Захаров В.Е., Мананов С.В., Новиков С.П., Питаевский Л.П.* Теория солитонов: Метод обратной задачи. — М.: Наука, 1980.
433. *Zeyher R.*, in: Proc. int. conf. on lattice dynamics, Flammarion, Paris, p. 17, 1978.
434. *Zeyher R., Kress W.*, Phys. Rev., **B 20**, 2850 (1979).
435. *Zeller R.C., Pohl R.O.*, Phys. Rev., **B 4**, 2029 (1971).
436. *Ziman J.M.*, Principles of the Theory of Solids, 2nd, Ed., Cambridge University Press, London, 1972.
437. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971, гл. 4.
438. *Zwanzig R.*, Phys. Rev., **144**, 170 (1966).

## Предметный указатель

- Амплитуда колебаний неупорядоченной цепочки 183
- Атомная линейная цепочка 140
- Бозоны 33, 35
- Вектор обратной решетки 34  
— *Пойнтинга* 352, 355
- Взаимодействие кулоновское 60  
— фононов с инфракрасным излучением 348 — 351  
— — с тепловыми нейтронами 358  
— электрон-электронное 313
- Взаимодействия электрон-фононные 300 — 326
- Возбуждения типа волн зарядовой плотности 300 — 321  
— — плоских волн 201 — 222
- Волна зарядовой плотности (ВЗП) 301, 302, 308, 309, 315, 319
- Волны спиновые, закон дисперсии 209
- Второй звук 256 — 263
- Выражение *Хартри — Фока* 86
- Гамильтониан гармонических колебаний 12  
— в гармоническом приближении 35  
— инвариантность 35  
— кристалла 10, 354  
— — ангармонического 241  
— — во внешнем поле 340  
— — периодического 32  
— модели *Андерсона* 190  
— электрон-ионной системы 348
- Детерминант функциональный 38
- Дефект двухуровневый в стеклообразных материалах 222
- Дефекта масса 116 — 126
- Дефектов концентрация 133 — 138
- Дефекты 88, 89, 103, 110, 112 — 115, 122, 126 — 133  
— изолированные, приближение 112 — 115
- Дисперсионная кривая фононов в жидком аргоне 216  
— — элементарных возбуждений в  $\text{HeII}$  208
- Дисперсионные кривые для акустических фононных ветвей в  $\text{NbC}$  85  
— — для колебаний решетки кремния 31  
— — для продольных колебаний  $\text{Rb}_{1-c}\text{K}_c$  170  
— — реального твердого тела 32  
— соотношения для стеклообразного  $\text{GeO}_2$  207  
— — низкотемпературные для трех акустических ветвей 44
- Дисперсия, изучение аналитическими методами 210 — 222  
— фононов для кремния, кривые 79
- Диэлектрик пайерлсовский 305
- Диэлектрическая проницаемость 255  
— — на оптических частотах 59  
— — продольная 343
- Закон *Кюри* 253  
— дисперсии спиновых волн 209  
— — фононов 311  
— сохранения импульса 35
- Заряд эффективный 151  
— — борновский, поперечный 81  
— — условие нейтральности 77 — 81  
— — характеристический 59

- Затухание, изучение аналитически-  
ми методами 210 — 222
- Зона акустическая 119
- Бриллюэна 25, 27, 28, 32, 38, 39, 41,  
324, 325, 328
- — кристалла с решеткой алмаза 28
- оптическая 119
- Импульс Ферми 80, 300
- Импульсы плазменные акустические  
277, 278
- Индукция магнитная 56
- электрическая 56
- Квазиимпульс 35
- Квазикристаллическое приближение  
(ККП) 216, 218
- Кинк 292, 295—297
- Кластеры 95, 177, 179, 181, 298
- Колебания акустические 59, 77—81
- ионов гармонические 14
- нормальные 59
- — классификация 332—347
- решетки ионных кристаллов 52—65
- — смешанных кристаллов 138—180
- — сплавов 138—180
- Комбинационное рассеяние (КР) 225,  
227
- Коэффициент взаимодействия частот-  
но-зависящий 153
- однофононного инфракрасного пог-  
лощения 151
- теплового расширения 51
- Коэффициенты Фурье 244
- Кристалл виртуальный, приближение  
143—150
- гармонический 361
- неперiodический 88
- периодический 33, 34
- — силовые постоянные 34
- Кристаллов симметрия 327
- Кристаллы ангармонические 241—259
- двухмодовые 138
- кубические 51
- одномодовые 138
- слабоангармонические 241—263
- Линейная комбинация атомных орби-  
талей (ЛКАО) 83
- LA-колебания 228
- LO-колебания 141, 144, 228
- Матрица динамическая 21, 26, 43, 58,  
68, 77—81
- — диагональная 332—335
- — симметрия 329—332
- диэлектрической проницаемости  
69—77, 79, 80—83,  
85, 342
- Металл коновский 305
- Метод кластерный 157
- — решетки Бете 230—240
- Монте-Карло 174
- — усредненной  $t$ -матрицы (ПУТ)  
160—165
- самосогласованного приближе-  
ния граничного узла (СПГУ)  
180
- упрощенного псевдопотенциала 80
- функций Грина 88, 91, 92, 126, 263  
265
- Мода акустическая 31
- локализованная 140, 142
- оптическая 31
- — поперечная 251
- щелевая 140, 142
- Модели феноменологические 67
- Модель Андерсона 190—197, 199
- Белла и Дина 238
- Дебая 44, 49, 260
- Коннепа и Темкина 226
- линейной цепочки 141
- равных смещений (РС) 143—150
- Френкеля — Конторовой 319, 321,  
326
- хаотической сетки стеклообразо-  
го  $\text{SiO}_2$  224
- Моды акустические длинноволновые  
68
- — поперечные (ТА) 31
- — продольные (LA) 31
- колебательные, анализ 223
- локализованные 112—115, 182

- Моды нормальные 184
- оптические поперечные (ТО) 31, 60, 62
  - — продольные (ЛО) 141, 144, 228
  - резонансные 112 — 115
- Неустойчивость пайерловская 302
- Объем примитивной элементарной ячейки кристалла 25
- Одноузельное приближение (ОУП) 105, 109
- Оператор временного упорядочения 243
- плотности зарядов 340
  - — тока 340
  - — частиц 360
  - числа частиц 22
  - эрмитовый 22
- Операторы бозевские 308
- рождения 23, 33
  - уничтожения 23, 33
- Ортогонализация плоских волн (ОПВ) 83
- Особенности *ван Хове* 114
- Особенность *Кона* 80, 81, 302
- Осциллятор эйнштейновский 126—133
- Отражение брэгговское 35
- Параметр *Грюнайзена* 51, 52
- Параметры *Уоррена* 111
- Плотность колебательных состояний для кристалла с алмазной структурой 236
- — — для стеклообразного  $\text{SiO}_2$  238
- Поверхность *Ферми* 86
- Поглощение инфракрасное (ИК) 225, 227, 230,
- — в сплаве  $\text{GeSi}$  126
- Поле электрическое продольное макроскопическое 60
- Полиномы *Лежандра* 40, 43, 45
- Поляризация макроскопическая 55, 56
- Поляритоны 63
- кривые дисперсии 63
- Постоянная *Линдемана* 49
- Постоянные силовые 14—20, 24, 53, 66, 172
    - — гармонические 20, 92
    - — матрица 233
    - — эффективные 267
  - упругие в гармоническом приближении 50
- Потенциал ангармонический 280, 317
- в виде двух несимметричных потенциальных ям 221, 222
  - *Леннард-Джонса* 46, 47, 216, 270, 283
  - *Морса* 219
  - химический 35, 345
  - эффективный 267
- Представление *Ваннье* 82—87
- Преобразование *Лоренца* 278, 294
- Приближение адиабатическое 9—14, 74
- *Бете — Пайерлса* 230, 232, 236, 237
  - *Борна — Оппенгеймера* 70
  - виртуального кристалла (ПВК) 160, 171, 172
  - гармоническое 14, 20, 21, 35, 36, 49, 50, 241, 254
  - — самосогласованное (СГП) 268—271, 273
- гомоморфного кластерного когерентного потенциала (ПГКП) 175, 177, 178
  - дебаевское 46
  - когерентного потенциала (ПКП) 91, 144—147, 156—158, 161—167, 169, 173, 175
  - молекулярного когерентного потенциала (ПМКП) 173—175, 177, 178
  - самосогласованного поля (ПСП) 75, 344
  - самосогласованное граничного узла (СПГУ) 180
  - — центрального узла (СПЦУ) 180
  - усредненной  $t$ -матрицы (ПУТ) 156, 172

- хаотических фаз (ПХФ) 344
- Хартри 70, 342
- Эйнштейна 131
- ячеечного когерентного потенциала (ПЯГП) 173
- Приближения кластерные 172—180
- Принцип Паули 69
- Разложение Борна — Опленгеймера 11, 12
- Распределение Бозе 48
- Ферми 345
- Рассеяние инфракрасное (ИК) 253
- комбинационное (КР) 143
- — на фонах 351—357
- нейтронов когерентное, интенсивность 167, 169
- неупругое холодных нейтронов 31
- Решетка Бете 195, 230—233, 237—239
- Браве 18, 19, 26, 116, 117, 129, 135, 158, 166, 328
- динамика 69—76
- кристаллов с беспорядком замещения 88—180
- линейная одноатомная 46
- Тоды 279—287
- Свойства Херглотца 112
- Сечение рассеяния дифференциальное 354
- Синус-уравнение Гордона 319, 321, 276, 277, 278
- Сжимаемость 51
- Силы Лоренца 70
- Сингулярная часть функции распределения квадратов собственных частот 40
- Сингулярность 42, 43
- Скорость фермиевская 304
- Солитоны 274—279
- решеточные 274—300
- Соотношение Крамерса — Кронига 102, 130
- Лиддана — Сакса — Теллера (ЛСТ) 64, 65
- Соотношения коммутационные 23, 32
- Соотношения Морса 42
- Состояния колебательные локализованные 182—201
- собственные одномерной неупорядоченной системы 185
- Спектр дебаевский 48, 117
- квадратичный частотный для двухкомпонентной цепочки 95, 96
- — — для упорядоченной решетки 95
- квадратов собственных частот для одномерной двухатомной решетки 41
- фононный 20
- частотный, численное определение 92—97
- Спектральная плотность 36
- Спектры инфракрасные (ИК) 150—156, 228, 229
- колебательные некристаллических твердых тел 222
- комбинационного рассеяния (КР) 228
- отражений  $\text{GaAs}_{1-c}\text{P}_{1-c}$  139
- —  $\text{KCl}_{1-c}\text{Br}_c$  139
- Спиновые волны 209
- Сплав АВ 110
- Статистическая сумма 35
- Стекла многослойные 223
- Структура кварца, схематическое представление 221
- Температура дебаевская 45, 51, 260
- Тензор диэлектрической проницаемости 57, 73, 342
- теплопроводности 367
- эффективного заряда 76
- Теорема Вика 246, 247, 266, 268, 307
- Морса 40
- Теория возмущений 13
- — для ангармонических кристаллов 241—256
- кластерная Батлера 179
- Ландау 313
- матрицы диэлектрической проницаемости 347

- Теория микроскопическая динамической решетки 65—87
- многократного рассеяния 97—112
  - фазовых переходов *Гинзбурга* — *Ландау* 312
  - флуктуаций феноменологическая 312—318
- Теплоемкость кристалла 36
- низкотемпературная 220
- Теплопроводность диффузионная 256—263
- решеточная 364—367
- T-матрица 235
- TA-колебания 228
- TA-фононы 142
- TO-колебания 60, 141, 144, 228
- Уравнение *Больцмана* — *Пайерлса* 257
- *Гейзенберга* 365
  - *Дайсона* 100, 114, 134, 214, 251, 303, 306
  - движения для смещенных атомов 20
  - *Кортвега* — *де Фриза* (КДФ) 274—277, 279
  - *Ламе* 324
  - *Пуассона* 70, 343
  - *Шредингера* 10, 276
- Уравнения *Гамильтона* 20
- гидродинамические 260
  - движения квантовомеханические 21
  - *Ланжевена* 97
  - *Максвелла* 52, 55
  - *Ньютона* 97
  - ПКП (в приближении когерентного потенциала) 171
- Уровень *Ферми* 302, 306, 307
- Усреднение *Гиббса* 359, 361
- U-образный спектр 95
- Фазы волны зарядовой плотности (ВЗП) 308, 309
- Фактор *Дебая* — *Уоллера* 361
- структурный динамический 299
  - — жидкого аргона 217
- Ферромагнетик  $Co_4R$  аморфный 209
- Фононная ветвь акустическая 30, 85
- — оптическая 30
- Фононные кривые дисперсии 168
- линии 248, 249
- Фононы 20—35, 85, 216, 217, 248, 249, 256, 258, 260, 287—300, 304, 307, 311, 348—364
- взаимодействие 35
  - кривые дисперсии 168
  - плотность состояний 101
- Формула *Крамэра* — *Гейзенберга* 355
- Фотоны 33
- Функции блоховские 82
- *Ванье* 82, 83
  - *Грина* двухвременные 98
  - собственные 23, 24
  - термодинамические 35
  - *Якоби* эллиптические 283
- Функция *Гаусса* 270
- *Грина* 97—112, 114, 120, 121, 123, 127, 128, 131, 133, 144, 145, 147, 154, 155, 158, 160—162, 166, 174, 175, 178, 179, 192, 198, 210, 233—236, 239, 242, 252, 263, 265, 266, 268, 306, 309
  - — гармоническая 248
  - — фононная 302
  - — электрон-дырочная 303
  - *Линдхарда* 80
  - *Ферми* 75, 303
  - *Хевисайда* 98
- Частота акустическая колебаний 30
- *дебаевская* 44
  - кристалла собственная 37
  - оптических колебаний 30
  - характеристическая 59
- Частоты фононные 304
- Щель *пайерлсовская* 305
- Электронные корреляции 14
- Энергия взаимодействия между ионами 10

- Энергия внутренняя кристалла 36
- кинетическая ионов 10
- — электронов 10
- кулоновская 10
- *Ландау* свободная 321
- нулевых колебаний 33
- потенциальная статической решетки 15
- рассеяния нейтронов 358
- *Гельмгольца* свободная 36, 50
- — *Ферми* 14, 86
- Энтропия кристалла 36
- Эффекты ангармонические 264
- беспорядка масс 172
- неадиабатичности 14
- поляритонные 74
- Ячейка *Вигнера — Зейтца* 18, 25, 328
- псевдоэлементарная 149



# Оглавление

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие . . . . .	7
Глава 1. Основные элементы теории динамики решетки . . . . .	9
1.1. Адиабатическое приближение . . . . .	9
1.2. Силовые постоянные и их свойства . . . . .	14
1.3. Уравнения движения, их решения, фононы . . . . .	20
1.4. Термодинамические свойства и частотный спектр . . . . .	35
1.5. Колебания решетки ионных кристаллов . . . . .	52
1.6. Микроскопическая теория динамики решетки . . . . .	65
1.6.1. Микроскопическая теория и феноменологические подходы . . . . .	65
1.6.2. Матрица диэлектрической проницаемости и динамика решетки . . . . .	69
1.6.3. Условие нейтральности эффективного заряда, акустические колебания и динамическая матрица . . . . .	77
1.6.4. Электронный отклик в представлении Ваннье . . . . .	82
Глава 2. Динамика решетки кристаллов с беспорядком замещения . . . . .	88
2.1. Общие особенности неупорядоченных систем . . . . .	88
2.1.1. Введение . . . . .	88
2.1.2. Численное определение частотного спектра и собственных векторов . . . . .	92
2.1.3. Функция Грина и теория многократного рассеяния в динамике решетки . . . . .	97
2.2. Локализованные и резонансные моды в системе с низкой концентрацией дефектов . . . . .	112
2.2.1. Приближение изолированных дефектов . . . . .	112
2.2.2. Приближение дефекта массы . . . . .	116
2.2.3. Описание колебаний дефектов с помощью эйнштейновского осциллятора . . . . .	126
2.2.4. Малая конечная концентрация дефектов . . . . .	133
2.3. Колебания решетки смешанных кристаллов и сплавов . . . . .	138
2.3.1. Экспериментальные результаты . . . . .	138

2.3.2. Приближение виртуального кристалла и модель равных смещений . . . . .	143
2.3.3. Колебания, активированные беспорядком в инфракрасном и комбинационном спектрах . . . . .	150
2.3.4. Приближение усредненной $t$ -матрицы и приближение когерентного потенциала . . . . .	156
2.3.5. Кластерные приближения . . . . .	172

Глава 3. Колебательные свойства систем со структурным беспорядком . . . . .	182
3.1. Локализованные колебательные состояния . . . . .	182
3.1.1. Пространственная локализация мод в одномерных системах . . . . .	182
3.1.2. Локализация в модели Андерсона . . . . .	190
3.1.3. Локализация колебательных состояний в трехмерных системах . . . . .	197
3.2. Возбуждения типа плоских волн . . . . .	201
3.2.1. Экспериментальные и численные результаты . . . . .	201
3.2.2. Изучение дисперсии и затухания аналитическими методами . . . . .	210
3.3. Колебательные спектры некристаллических твердых тел . . . . .	222
3.3.1. Результаты численных расчетов . . . . .	222
3.3.2. Метод кластерной решетки Бете . . . . .	230

Глава 4. Ангармонические кристаллы и структурные фазовые переходы . . . . .	241
4.1. Слабоангармонические кристаллы . . . . .	241
4.1.1. Теория возмущений для ангармонических кристаллов . . . . .	241
4.1.2. Второй звук и диффузионная теплопроводность . . . . .	256
4.2. Сильноангармонические кристаллы в самосогласованном гармоническом приближении . . . . .	263
4.3. Решеточные солитоны . . . . .	274
4.3.1. Некоторые общие характеристики солитонов . . . . .	274
4.3.2. Решетка Тоды . . . . .	279
4.3.3. Солитоны и фононы в модели двух потенциальных ям для структурных фазовых переходов . . . . .	287
4.4. Решеточные неустойчивости, вызванные электрон-фононным взаимодействием, возбуждения типа волн зарядовой плотности и несоизмеримые структуры . . . . .	300

- 4.4.1. Теория среднего поля пайерлсовской неустойчивости в одномерном металле и возбуждения типа волн зарядовой плотности. . . . . 300
- 4.4.2. Феноменологическая теория флуктуаций параметра порядка в пайерлсовской системе. . . . . 312
- 4.4.3. Статические и динамические свойства несоизмеримых систем вблизи перехода в соизмеримую фазу . . . . . 318

- Приложение 1. Симметрия кристаллов и динамическая матрица. . . . . 327
  - П1.1. Симметрия кристаллов и группы . . . . . 327
  - П1.2. Симметрия динамической матрицы и мультипликативное представление . . . . . 329
  - П1.3. Классификация нормальных колебаний и блочная диагонализация динамической матрицы. . . . . 332

- Приложение 2. Линейный отклик электронов в кристалле на электромагнитное поле . . . . . 336

- Приложение 3. Экспериментальные данные . . . . . 348
  - П3.1. Взаимодействие фононов с инфракрасным излучением. . . . . 348
  - П3.2. Комбинационное рассеяние на фононах . . . . . 351
  - П3.3. Взаимодействие фононов с тепловыми нейтронами. . . . . 358
  - П3.4. Решеточная теплопроводность . . . . . 364

- Литература . . . . . 368

Монография  
Харальд Бетгер  
**ПРИНЦИПЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РЕШЕТКИ**

Научный редактор Л.И. Третьякова  
Мл. редакторы В.И. Аксенова, И.А. Зиновьева  
Художественный редактор К.В. Радченко  
Художник Н.И. Василевская  
Технический редактор В.Н. Ефросимова  
Корректор Т.Е. Луганова

ИБ № 5341

Подписано к печати 24.04.86 г.  
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1.  
Гарнитура таймс. Печать офсетная.  
Объем 12,25 бум.л. Усл.печ.л. 24,50.  
Усл. кр.-отг 24,50. Уч.изд.л. 21,66.  
Изд. № 2/3600. Тираж 2950 экз. Зак. 297  
Цена 3 р. 60 к.

Набрано в издательстве "Мир" на участке оперативной полиграфии  
129820, ГСП, Москва, 1-й Рижский пер., 2

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
300600, Тула, проспект им.В.И. Ленина, 109.