

## Колебания кристаллической решетки в гармоническом приближении, часть 1

### гармоническое приближение

Продолжим начатое в 1-й лекции рассмотрение гармонического приближения, использующего разложение эффективной потенциальной энергии  $U(\mathbf{R})$  по смещениям ядер в окрестности точки минимума  $\mathbf{R}_0$  (индекс  $n$ , нумерующий соответствующее электронное состояние, для краткости опускаем):

$$U(\mathbf{R}_0 + \mathbf{u}) = U(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ \alpha, \alpha' = x, y, z}} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{j\alpha} \partial R_{j'\alpha'}} \Big|_{\mathbf{R}_0} u_{j\alpha} u_{j'\alpha'}, \quad (6.1)$$

где  $\mathbf{u} \equiv \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$ . Второе слагаемое в (6.1) является положительно определенной квадратичной формой смещений  $u_{j\alpha}$  [условие минимума функции  $U(\mathbf{R})$  в точке  $\mathbf{R}_0$ ].

## 2

### матрица силовых коэффициентов

“векторный” номер элементарной ячейки  $\mathbf{n}$  — сокращенное обозначение тройки индексов  $\{n_1, n_2, n_3\}$

### Колебания кристаллической решетки ..., часть 1

В дальнейшем будем существенно использовать предположение о том, что равновесная конфигурация ядер  $\mathbf{R}_0$  образует кристаллическую структуру, т.е. совокупности координат  $\{\mathbf{R}_0\}$  соответствует решетка Браве  $\mathbf{R}_\mathbf{n}$  с  $q$ -точечным базисом  $\mathbf{r}_s$  ( $s = 1, 2, \dots, q$ ), а нумерующему ядра индексу  $j$  — пара индексов  $\mathbf{n}, s$ :  $\{\mathbf{R}_0\} \rightarrow \{\mathbf{R}_\mathbf{n} + \mathbf{r}_s\}$ ,  $j \rightarrow \mathbf{n}, s$ .

Таким образом, потенциальную энергию можно записать в следующем виде (от константы  $U(\mathbf{R}_0)$  избавляемся соответствующим выбором начала отсчета энергии):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \\ \mu, \mu'}} A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} u_{\mathbf{n}\mu} u_{\mathbf{n}'\mu'}, \quad (6.2)$$

где  $A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'}$  — вещественная симметричная ( $\Rightarrow$  эрмитова) матрица положительно определенной квадратичной формы,  $\mu \equiv \{s, \alpha\}$  — сокращенное обозначение пары разнородных индексов: номера атома в базисе  $s = 1, \dots, q$  и декартова индекса поляризации смещения  $\alpha = x, y, z$ .

Матрица  $A$  называется матрицей силовых коэффициентов.

**матрица  
силовых коэффициентов**

структура матрицы вида  $(T_m)_{ij}$

структура матрицы вида  $A_{ij} = A_{i-j}$

Преобразование трансляции  $T_m$  на произвольный вектор  $R_m$  решетки Браве является преобразованием симметрии кристалла и задается матрицей с элементами

$$(T_m)_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} = \delta_{\mathbf{n}+\mathbf{m}, \mathbf{n}'}, \quad (6.3)$$

где  $\delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} = \delta_{n_1 n_1'} \delta_{n_2 n_2'} \delta_{n_3 n_3'}$ ,  $\delta_{\alpha\beta}$  — дельта-символ Кронекера.

Трансляционная инвариантность кристалла означает, в частности, неизменность матрицы  $A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'}$  при преобразовании  $T_m$ :

$$A = T_m^{-1} A T_m$$

при любом  $m$ , откуда, с учетом (6.3),  $A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} = A_{\mathbf{n}-\mathbf{m}, \mathbf{n}'-\mathbf{m}}^{\mu\mu'}$ . Следовательно, матричные элементы зависят только от разности  $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$ . Будем учитывать это обстоятельство, используя запись:

$$A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} = A_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'}^{\mu\mu'}, \quad (6.4)$$

**классические  
уравнения движения**

Рассмотрение задачи о нормальных модах колебаний решетки начнем, записав классические уравнения движения.

Функция Гамильтона системы:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mu} \frac{P_{\mathbf{n}\mu}^2}{M_s} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mu, \mu'} A_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} u_{\mathbf{n}\mu} u_{\mathbf{n}'\mu'}, \quad (6.5)$$

где  $P_{\mathbf{n}\mu} \equiv P_{\mathbf{n}s\alpha}$  — компонента импульса атома в  $\mathbf{n}$ -й элементарной ячейке.

Гамильтоновы уравнения:

$$\dot{u}_{\mathbf{n}\mu} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_{\mathbf{n}\mu}} = \frac{P_{\mathbf{n}\mu}}{M_s}, \quad (6.6)$$

$$\dot{P}_{\mathbf{n}\mu} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_{\mathbf{n}\mu}} = -\sum_{\mathbf{n}', \mu'} A_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} u_{\mathbf{n}'\mu'}. \quad (6.7)$$

Из (6.6) и (6.7) получаем уравнение относительно  $u_{\mathbf{n}\mu}$ :

$$M_s \ddot{u}_{\mathbf{n}\mu} + \sum_{\mathbf{n}', \mu'} A_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} u_{\mathbf{n}'\mu'} = 0. \quad (6.8)$$

$\mathcal{H}$  — гамильтониан  
квантовой системы

$\mathcal{H}$  — функция Гамильтона  
классической системы

соображения  
трансляционной  
симметрии

Учитывая общие свойства преобразований трансляции, можно установить, в каком виде следует искать решение для системы с трансляционной симметрией.

Пусть  $f_{\mathbf{n}}$  — некоторая скалярная функция дискретной переменной  $\mathbf{n}$  ( $\mathbf{n}$  — номер элементарной ячейки решетки Браве). Очевидно, что  $T_{\mathbf{m}}f_{\mathbf{n}} = f_{\mathbf{n}+\mathbf{m}}$ . Если  $f_{\mathbf{n}}$  — собственная функция оператора  $T_{\mathbf{m}}$  с собственным значением  $t_{\mathbf{m}}$ , то  $T_{\mathbf{m}}f_{\mathbf{n}} = t_{\mathbf{m}}f_{\mathbf{n}} = f_{\mathbf{n}+\mathbf{m}}$ . Для трансляционно-инвариантной системы

$$|t_{\mathbf{m}}| = 1 \quad (6.9)$$

при любом  $\mathbf{m}$ . В противном случае  $f_{\mathbf{n}}$  неограниченно возрастала (убывала) бы с изменением  $\mathbf{n}$  — в противоречии с исходным предположением о трансляционной инвариантности системы. Кроме того, поскольку  $T_{\mathbf{n}}T_{\mathbf{n}'} = T_{\mathbf{n}'}T_{\mathbf{n}} = T_{\mathbf{n}+\mathbf{n}'}$  для любых  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}'$ , то логарифмы собственных значений обладают свойством аддитивности:

$$\ln t_{\mathbf{n}+\mathbf{n}'} = \ln t_{\mathbf{n}} + \ln t_{\mathbf{n}'}. \quad (6.10)$$

соображения  
трансляционной  
симметрии

Общее решение функционального уравнения (6.10) имеет вид:

$$\ln t_{\mathbf{n}} = c_1 n_1 + c_2 n_2 + c_3 n_3, \quad (6.11)$$

где  $c_1, c_2, c_3$  — произвольные константы, а  $n_1, n_2, n_3$  — компоненты  $\mathbf{n}$ . Вспоминая, что  $\mathbf{R}_{\mathbf{n}} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , и учитывая условие (6.9), запишем (6.11) в следующем виде

$$\ln t_{\mathbf{n}} = i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}},$$

где  $\mathbf{k}$  — вещественный вектор, связанный с константами  $c_{1,2,3}$  соотношениями  $i\mathbf{k}\mathbf{a}_{1,2,3} = c_{1,2,3}$ .

Тогда

$$t_{\mathbf{n}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}). \quad (6.12)$$

Итак, в силу трансляционной инвариантности (дискретного аналога пространственной однородности) зависимость  $t_{\mathbf{n}}$  от пространственной переменной реализуется в виде дискретного аналога плоской волны  $\propto e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}}$ .

## решение уравнений движения

Осциллирующее на частоте  $\omega$  решение однородного уравнения (6.8), с учетом (6.12), ищем в виде:

$$u_{n\mu} = u_{\mu} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{R}_n - \omega t)]. \quad (6.13)$$

роль 1-й зоны Бриллюэна

Для любого вектора  $\mathbf{k}$  найдется принадлежащий 1-й зоне Бриллюэна вектор  $\mathbf{k}'$  такой, что  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{g}_1$ , где  $\mathbf{g}_1$  — некоторый вектор обратной решетки. Поскольку  $\exp(i\mathbf{g}_1\mathbf{R}_n) = 1$ , то решения вида (6.13) с  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  тождественно совпадают  $\Rightarrow$  для описания всех возможных решений вида (6.13) достаточно ограничиться значениями  $\mathbf{k}$  из первой зоны Бриллюэна.

Подставляя (6.12) в (6.8), получим систему из  $3q$  однородных линейных уравнений относительно амплитуд  $u_{\mu}$ :

$$-M_s\omega^2 u_{\mu} + \sum_{\mu'} A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) u_{\mu'} = 0, \quad (6.14)$$

где  $A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{m}}^{\mu\mu'} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{m}})$  — результат дискретного преобразования Фурье относительно переменной  $\mathbf{m}$ .

## решение уравнений движения

Отметим два свойства коэффициентов  $A^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$ .

- Коэффициенты  $A^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$  являются периодическими функциями волнового вектора  $\mathbf{k}$ :

$$A^{\mu\mu'}(\mathbf{k} + \mathbf{g}_1) = \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{m}}^{\mu\mu'} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_1)\mathbf{R}_{\mathbf{m}}} = \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{m}}^{\mu\mu'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{m}}} = A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}), \quad (6.15)$$

где  $\mathbf{g}_1$  — произвольный вектор обратной решетки.

- Поскольку  $\text{Im} A_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} = 0$ , то

$$A^{\mu\mu'}(-\mathbf{k}) = (A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}))^*. \quad (6.16)$$

четность вещественной части и нечетность мнимой

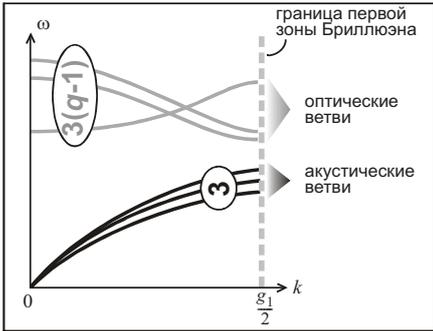
В силу (6.15) обратное преобразование Фурье по  $\mathbf{k}$  имеет вид:

$A_{\mathbf{m}}^{\mu\mu'}$  как коэффициенты Фурье периодической функции

$$A_{\mathbf{m}}^{\mu\mu'} = \int_{\substack{1\text{-я} \\ \text{з. Б.}}} A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{m}}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (6.17)$$

где область интегрирования в  $\mathbf{k}$ -пространстве ограничена первой зоной Бриллюэна.

**дисперсионное уравнение**



типичный вид дисперсионных зависимостей  $\omega_j(\mathbf{k})$

вещественность  
и неотрицательность

периодичность

четность

три акустических ветви

Условие существования нетривиального решения системы (6.14):

$$\det \left\| -M_s \omega^2 \delta_{\mu\mu'} + A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) \right\| = 0 \quad (6.18)$$

для матрицы размером  $3q \times 3q \Rightarrow$  мы имеем дело с алгебраическим уравнением степени  $3q$  относительно  $\omega^2$  как функции вектора  $\mathbf{k}$ . Совокупность  $3q$  решений (6.18)  $\omega_j(\mathbf{k})$  ( $j = 1, \dots, 3q$  — номер дисперсионной ветви) определяет закон дисперсии собственных колебаний кристаллической решетки.

Свойства решений дисперсионного уравнения (6.18):

$$(1) \text{Im } \omega_j^2(\mathbf{k}) = 0, \text{ Re } \omega_j^2(\mathbf{k}) \geq 0. \quad (6.19)$$

$$(2) \omega_j^2(\mathbf{k} + \mathbf{g}_1) = \omega_j^2(\mathbf{k}). \quad (6.20)$$

$$(3) \omega_j^2(-\mathbf{k}) = \omega_j^2(\mathbf{k}). \quad (6.21)$$

(4) Существуют три ветви  $\omega_j(\mathbf{k})$  таких, что  $\omega_j(\mathbf{k}=0) = 0$ . Эти дисперсионные ветви называются акустическими. Остальные  $3(q-1)$  ветви называются оптическими.

**дисперсионное уравнение**

Доказательство свойств (1) – (4).

- (1) Доказательство будет приведено на следующей лекции.
- (2) Это свойство непосредственно следует из (6.15).
- (3) В силу (6.16)  $\omega_j^2(-\mathbf{k}) = (\omega_j^2(\mathbf{k}))^*$ , откуда и следует (6.21), поскольку  $\text{Im } \omega_j^2(\mathbf{k}) = 0$ .
- (4) Для доказательства рассмотрим смещения атомов решетки на постоянную величину  $u_{n\mu} \equiv u_{ns\alpha} = c_\alpha$  (т.е. кристалл смещается как целое). Очевидно, что при таком параллельном переносе энергия кристалла не изменится:  $U(\mathbf{R}_0 + \mathbf{c}) = U(\mathbf{R}_0)$  ( $\mathbf{c} = \{c_x, c_y, c_z\}$ ), т.е. упругая сила, действующая на любой из атомов решетки, равна нулю:

$$F_{n\mu} = - \left. \frac{\partial U}{\partial R_{n\mu}} \right|_{\mathbf{R}_0 + \mathbf{c}} = - \sum_{n', \mu'} A_{n-n'}^{\mu\mu'} c_\alpha = 0.$$

При  $c_x = c_y = c_z$  имеем

$$\sum_{n', \mu'} A_{n-n'}^{\mu\mu'} = \sum_{\mu'} A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}=0) = 0.$$

дисперсионное  
уравнение

Последнее равенство означает линейную зависимость столбцов матрицы  $A^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} = 0$ , откуда  $\det \|A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}=0)\| = 0$ , т.е. соответствующее решение дисперсионного уравнения также обращается в 0:  $\omega_j(\mathbf{k}=0) = 0$ . Всего таких решений — три, по числу независимых констант  $c_{x,y,z}$ , соответствующих трем степеням свободы поступательного движения кристалла как целого.

оценка  
частоты колебаний

Оценим по порядку величины частоту колебаний решетки.

$$A \sim \frac{\partial^2 U}{\partial u^2} \sim \frac{U}{[sc_u(U)]^2} \sim \frac{I_0}{a_0^2}, \quad \omega \sim \sqrt{\frac{A}{M}} \sim \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{I_0}{M}}. \quad (6.22)$$

Итак, как для оптических ветвей (при любых  $\mathbf{k}$ ), так и для акустических (при  $\mathbf{k}$  из областей вблизи границы зоны Бриллюэна)

частоты лежат  
в инфракрасной области  
спектра

$$\hbar\omega_{\text{opt}}(\mathbf{k}) \sim \hbar\omega_{\text{ac}}\left(\mathbf{k}\mathbf{g}_1 \sim \frac{1}{2}\right) \sim \mu^2 I_0 = I_0 \sqrt{\frac{m}{M}} \sim 10^{-2} \text{ эВ}. \quad (6.23)$$