

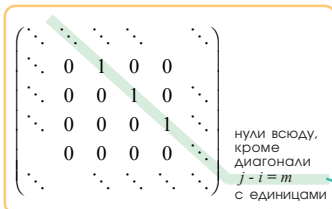
КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ: ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ, ЧАСТЬ 1

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):

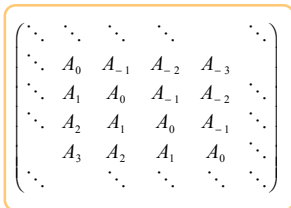
$$U(\mathbf{R}_0 + \mathbf{u}) = U(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ \alpha, \alpha' = x, y, z}} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{j, \alpha} \partial R_{j', \alpha'}} \bigg|_{\mathbf{R}_0} u_{j, \alpha} u_{j', \alpha'}, \quad (6.1)$$

где $\mathbf{u} \equiv \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$, а второе слагаемое в правой части (6.1) является положительно определенной функцией смещений $u_{j, \alpha}$

СВОЙСТВА
МАТРИЦЫ СИЛОВЫХ
КОЭФФИЦИЕНТОВ



Структура матрицы вида $(T_m)_{ij}$.



Структура матрицы вида $A_{ij} = A_{i-j}$.

следствие трансляционной инвариантности

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}_n с q -точечным базисом \mathbf{r}_s ($s = 1, \dots, q$), а нумерующему ядра индексу j - пара индексов \mathbf{n}, s

$$\{\mathbf{R}_0\} \rightarrow \{\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_s\}, \quad j \rightarrow \mathbf{n}, s$$

(напомним, что “векторный” номер элементарной ячейки \mathbf{n} - сокращенное обозначение тройки индексов n_1, n_2, n_3).

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

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

где $A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'}$ - вещественная симметричная (\Rightarrow эрмитова) положительно определенная матрица (т.е. 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 $\alpha = x, y, z$.

Преобразование трансляции T_m на произвольный вектор \mathbf{R}_m решетки Браве является преобразованием симметрии кристалла и задается матрицей с элементами

$$(T_m)_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} = \delta_{\mathbf{n}+\mathbf{m}, \mathbf{n}'}, \quad (6.2)$$

где $\delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \equiv \delta_{n_1 n_1'} \delta_{n_2 n_2'} \delta_{n_3 n_3'}$, $\delta_{\alpha\beta}$ - 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 \mathbf{m} , откуда, с учетом (6.2), $A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} = A_{\mathbf{n}-\mathbf{m}, \mathbf{n}'-\mathbf{m}}^{\mu\mu'}$. Следовательно, матричные элементы зависят только от разности $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$. Будем учитывать это обстоятельство, используя запись:

$$A_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} = A_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'}^{\mu\mu'}. \quad (6.3)$$

Матрица A называется матрицей силовых коэффициентов.

КЛАССИЧЕСКИЕ
УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

H - Гамильтониан
 H - функция Гамильтона

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

Функция Гамильтона системы:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mu} \frac{P_{\mathbf{n}\mu}^2}{M_s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mu \\ \mathbf{n}', \mu'}} A_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'}^{\mu\mu'} u_{\mathbf{n}\mu} u_{\mathbf{n}'\mu'}, \quad (6.4)$$

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

**колебания кристаллической решетки:
гармоническое приближение, часть 1**

Уравнения Гамильтона:

$$\dot{u}_{n\mu} = \frac{\partial H}{\partial P_{n\mu}} = \frac{P_{n\mu}}{M_s}, \tag{6.5}$$

$$\dot{P}_{n\mu} = -\frac{\partial H}{\partial u_{n\mu}} = -\sum_{n',\mu'} A_{n-n'}^{\mu\mu'} u_{n',\mu'}, \tag{6.6}$$

откуда

$$M_s \ddot{u}_{n\mu} + \sum_{n',\mu'} A_{n-n'}^{\mu\mu'} u_{n',\mu'} = 0. \tag{6.7}$$

соображения
трансляционной
симметрии

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

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

$$|t_m| = 1 \tag{6.8}$$

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

$$\ln t_{n+n'} = \ln t_n + \ln t_{n'}. \tag{6.9}$$

аддитивность

Общее решение функционального уравнения (6.9) имеет вид:

$$\ln t_n = c_1 n_1 + c_2 n_2 + c_3 n_3, \tag{6.10}$$

где c_1, c_2, c_3 - произвольные константы, а n_1, n_2, n_3 - компоненты \mathbf{n} . Вспоминая, что $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, и учитывая условие (6.8), запишем (6.10) в следующем виде

$$\ln t_n = i \mathbf{k} \mathbf{R}_n,$$

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

$$t_n = e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_n}. \tag{6.11}$$

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

решение
уравнений
движения

Будем искать решение однородного уравнения (6.7), осциллирующее на частоте ω , с учетом (6.11) для зависимости от дискретной пространственной переменной:

$$u_{n\mu} = u_\mu \exp[i(\mathbf{k} \mathbf{R}_n - \omega t)]. \tag{6.12}$$

Для любого вектора \mathbf{k} найдется принадлежащий первой 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 (6.12) с \mathbf{k} и \mathbf{k}' тождественно совпадают \Rightarrow для описания всех возможных решений вида (6.12) достаточно ограничиться значениями \mathbf{k} из первой зоны Бриллюэна.

Подставляя (6.12) в (6.7), получим систему из $3q$ однородных линейных уравнений относительно амплитуд u_μ :

**колебания кристаллической решетки:
гармоническое приближение, часть 1**

в подробной записи: $u_\mu = u_{s\alpha}$,
где $s = 1, \dots, q$ и $\alpha = x, y, z$
 \Rightarrow всего $3q$ уравнений с $3q$ неизвестными

$\exp(-i\mathbf{g}_1 \mathbf{R}_m) = 1$
для любых \mathbf{l} и \mathbf{m}

четность вещественной части,
нечетность мнимой

$A_n^{\mu\mu'}$ как коэффициенты Фурье
периодической функции $A^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$

уравнение, определяющее
закон дисперсии

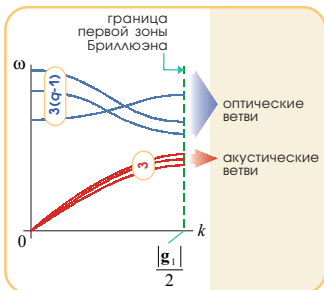
в подробной записи:
 $\delta_{\mu\mu'} = \delta_{ss'} \delta_{\alpha\alpha'}$

вещественность
и неотрицательность

периодичность

четность

существование трех
акустических ветвей



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

$$-M_s \omega^2 u_\mu + \sum_{\mu'} A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) u_{\mu'} = 0, \tag{6.13}$$

где $A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} A_m^{\mu\mu'} \exp(-i\mathbf{kR}_m)$ - результат дискретного преобразования Фурье относительно переменной \mathbf{m} . Отметим два свойства коэффициентов $A^{\mu\mu'}(\mathbf{k})$.

$$A^{\mu\mu'}(\mathbf{k} + \mathbf{g}_1) = \sum_{\mathbf{m}} A_m^{\mu\mu'} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_1)\mathbf{R}_m] = \sum_{\mathbf{m}} A_m^{\mu\mu'} \exp(-i\mathbf{kR}_m) = A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}), \tag{6.14}$$

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

$$A^{\mu\mu'}(-\mathbf{k}) = (A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}))^*, \tag{6.15}$$

поскольку $\text{Im} A_{n-n'}^{\mu\mu'} = 0$. В силу (6.14) обратное преобразование Фурье по \mathbf{k} имеет вид:

$$A_m^{\mu\mu'} = \int_{\text{1-я з.б.}} A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{kR}_m) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \tag{6.16}$$

где область интегрирования в \mathbf{k} -пространстве ограничена 1-й зоной Бриллюэна.

Условие существования нетривиального решения системы (6.13):

$$\det \left\| -M_s \omega^2 \delta_{\mu\mu'} + A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) \right\| = 0 \tag{6.17}$$

для матрицы размером $3q \times 3q$, т.е. мы имеем дело с алгебраическим уравнением степени $3q$ относительно ω^2 как функции вектора \mathbf{k} . Совокупность $3q$ решений (6.17) $\omega_j(\mathbf{k})$ ($j = 1, \dots, 3m$ - номер дисперсионной ветви) определяет закон дисперсии собственных колебаний кристаллической решетки.

Решения дисперсионного уравнения (6.17) обладают следующими свойствами .

- $\text{Im} \omega_j^2(\mathbf{k}) = 0, \text{Re} \omega_j^2(\mathbf{k}) \geq 0.$ (6.18)

К доказательству обратимся на следующей лекции.

- $\omega_j^2(\mathbf{k} + \mathbf{g}_1) = \omega_j^2(\mathbf{k}), \mathbf{g}_1$ - вектор обратной решетки. (6.19)

Это свойство следует непосредственно из (6.14).

- $\omega_j^2(-\mathbf{k}) = \omega_j^2(\mathbf{k}).$ (6.20)

В силу (6.15) $\omega_j^2(-\mathbf{k}) = (\omega_j^2(\mathbf{k}))^*$, откуда и следует (6.20), поскольку $\text{Im} \omega_j^2(\mathbf{k}) = 0$.

- 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.

Для доказательства рассмотрим смещения атомов решетки на постоянную величину: $u_{n\mu} \equiv u_{ns\alpha} = c_\alpha$ (т.е. смещение не зависит ни от \mathbf{n} , ни от s - кристалл смещается как целое). Очевидно, что при таком параллельном переносе энергия кристалла не изменится: $U(\mathbf{R}_0 + \mathbf{c}) = U(\mathbf{R}_0)$, где $\mathbf{c} = \{c_x, c_y, c_z\}$, т.е. упругая сила, действующая на любой из атомов решетки, равна нулю:

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

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

**колебания кристаллической решетки:
гармоническое приближение, часть 1**

оценка
частоты
колебаний

Оценим по порядку величины частоту колебаний решетки. Для силовых коэффициентов справедлива оценка

$$A \sim \frac{\partial^2 U}{\partial u^2} \sim \frac{U}{(sc_u(U))^2} \sim \frac{I_0}{a_0^2}.$$

Из (6.13) следует, что

$$\omega \sim \sqrt{\frac{A}{M}} \sim \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{I_0}{M}}.$$

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

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

частоты колебаний
лежат в инфракрасной
области спектра

SUMMARY 6

уравнения движения $M_s \ddot{u}_{n\mu} + \sum_{n',\mu'} A_{n-n'}^{\mu\mu'} u_{n',\mu'} = 0$

уравнения для амплитуд $-M_s \omega^2 u_{\mu} + \sum_{\mu'} A^{\mu\mu'}(\mathbf{k}) u_{\mu'} = 0$

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

уравнения

spelleология

Кронекер - *L. Kronecker*

избранные трансляции

колебания решетки = lattice vibrations
трансляционная инвариантность =
= translational invariance
оценка по порядку величины =
= estimation by order of magnitude

$t_{\mathbf{m}} = e^{i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\mathbf{m}}} \quad T_{\mathbf{m}} \tau = t_{\mathbf{m}} \tau$

$u_{n\mu} = u_{\mu} \exp[i(\mathbf{k} \mathbf{R}_{\mathbf{n}} - \omega t)]$ — все различные решения исчерпываются значениями \mathbf{k} из 1-й зоны Бриллюэна

ω — оптические колебания
 ω — акустические колебания

решения

$\hbar \omega_{\text{opt}}(\mathbf{k}) \sim \hbar \omega_{\text{ac}}(\mathbf{k} \mathbf{g}_1 \sim \frac{1}{2}) \sim \mu^2 I_0 \sim$
инфракрасная область спектра $\sim 10^{-2} \text{ эВ}$

оценка