Acta phys. Acad. Scien. Hung., 1968, т. 25, N1, с. 17-30

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P4 - 3449

Н.М. Плакида, Т. Шиклош

УЧЕТ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ В КРИСТАЛЛАХ

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

1967.

P4 - 3449

Н.М. Плакида, Т. Шиклош

УЧЕТ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ В КРИСТАЛЛАХ

1. Введение

Обычно при рассмотрении ангармонических эффектов в кристаллах ограничиваются учётом ангармонических членов низших порядков – третьего и четвертого (см., например,[/1/]), которые учитывают по теории возмущений. При этом наблюдается относительно хорошее согласие теории и эксперимента вплоть до температур, равных примерно половине температуры плавления[/1/], что свидетельствует о достаточно слабом взаимодействии нормальных колебаний решетки, которые определяются из гармонического приближения. Однако в некоторых случаях, как например, вблизи температуры фазового перехода, в квантовых кристаллах при низкой температуре, при изучении колебаний легкой слабосвязанной примеси и др. необходимо учесть высшие ангармонические члены в потенциальной энергии кристалла. В связи с этим в работах[/2/] была предложена "псевдогармоническая" теория кристаллов, основанная на построении эффективного самосогласованного гармонического гамильтониана, приближенно описывающего ангармонический кристалл. По существу, эта теория учитывает изменение частоты нормальных колебаний за счёт ангармонических членов в потенциальной энергии, но в ней не рассматривается взаимодействие между нормальными колебаниями, найденными в "псевдогармоническом" приближении. Однако это взаимодействие может приводить к сильному затуханию нормальных колебаний и модель слабосвязанных "псевдогармонических" фононов будет плохо описывать реальный ангармонический кристалл.

В настоящей работе мы сформулируем приближенный метод учёта ангармонизмов высших порядков в кристаллах, позволяющий относительно просто определить спектр частот колебаний кристалла, а также учесть их затухание, связанное с простейшими процессами взаимодействия. При этом здесь мы ограничимся формальным вычислением сдвига частоты фононов и их затухания, а численные оценки для различных моделей рассмотрим в отдельной работе.

1. Гамильтониан ангармонического кристалла

Будем исходить из весьма общей модели ангармонического кристалла. Рассмотрим кристаллическую решетку из N атомов, гамильтониан которой может быть записан в виде:

$$\mathcal{H} = \sum_{\ell} \frac{\vec{P}_{\ell}^{\,2}}{2M_{\ell}} + U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N), \tag{1.1}$$

где $\vec{P}_{\ell}$ –оператор импульса, $\vec{R}_{\ell} = <\vec{R}_{\ell}> + \vec{u}_{\ell}$ положение атома с массой M_{ℓ} в узле ℓ, равновесное положение которого $<\vec{R}_{\ell}> = \vec{\ell}$ определяется из условий равенства нулю средней силы, действующей на данный атом:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{\ell}} < U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) > = 0, \tag{1.2}$$

где среднее $<\ldots>$ берется по равновесному состоянию кристалла с гамильтонианом (1.1). Если имеются внешние силы, создающие напряжения в кристалле, то (1.2) следует приравнивать этим силам $\vec{f}_{\ell}$. Таким образом, $\vec{u}_{\ell} = \vec{R}_{\ell} - <\vec{R}_{\ell}>$ определяет малое смещение атома из положения равновесия при заданной температуре T. Поэтому потенциальная энергия U в (1.1) может быть разложена в ряд по этим смещениям:

$$U(\vec{R}_1,\ldots,\vec{R}_N) = U_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\ell_1\ldots\ell_n} \Phi^{\alpha_1\ldots\alpha_n}_{\ell_1\ldots\ell_n} u^{\alpha_1}_{\ell_1} \ldots u^{\alpha_n}_{\ell_n}, \quad (1.3)$$

где

$$\Phi^{\alpha_1\ldots\alpha_n}_{\ell_1\ldots\ell_n} = \left[\frac{\partial^n}{\partial \ell_1^{\alpha_1} \ldots \partial \ell_n^{\alpha_n}} U(\vec{R}_1,\ldots,\vec{R}_N) \right]_{\vec{u}_1=0}.$$

Обычно квадратичная форма по операторам $\vec{P}_n$, $\vec{u}_n$:

$$H_0 = \sum_{\ell} \frac{\vec{P}^2_{\ell}}{2M_{\ell}} + \frac{1}{2} \sum_{\ell m} \phi^{\alpha\beta}_{\ell m} u^{\alpha}_{\ell} u^{\beta}_{m}, \quad (1.4)$$

гармоническая часть гамильтониана (1.1) диагонализуется с помощью ортогонального преобразования:

$$u^{\alpha}_{\ell} = \sum_{k} \frac{e^{\alpha}_{k}(\ell)}{(2M_{\ell}\omega_k)^{1/2}} A_k \quad (1.5а)$$

$$P^{\alpha}_{\ell} = \frac{1}{i} \sum_{k} \left(\frac{M_{\ell}\omega_k}{2} \right)^{1/2} e^{\alpha}_{k}(\ell) B_k , \quad (1.5б)$$

где векторы нормальных колебаний $e^{\alpha}_{k}(\ell)$ образуют полный и ортонормированный базис:

$$\sum_{k} e^{\alpha}_{k}(\ell) e^{\beta}_{k}(\ell') = \delta^{\alpha\beta}_{\ell,\ell'}$$
$$\sum_{\ell} e^{\alpha}_{k}(\ell) e^{\alpha}_{k'}(\ell) = \delta_{k,k'}. \quad (1.6)$$

а частоты нормальных колебаний ω_k определяются из уравнения на собственные значения:

$$\sum_{\ell'} \Phi^{\alpha\beta}_{\ell\ell'} \frac{1}{\sqrt{M_\ell M_{\ell'}}} e^{\beta}_{k}(\ell') = \omega^2_k e^{\alpha}_{k}(\ell). \tag{1.7}$$

В случае решетки без примесей нормальные колебания имеют вид плоских волн, так что векторы

$$e^{\alpha}_{k}(\ell) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{\ell}} w^{\alpha}(\vec{k}, j), \tag{1.8}$$

где $w^{\alpha}(\vec{k}, j)$ определяет нормальное колебание с волновым вектором $\vec{k}$ сорта j. Операторы A_k и B_k в (1.5) могут быть представлены через операторы рождения и уничтожения фононов $a^{+}_{\vec{k}j}$ и $a_{\vec{k}j}$

$$A_{\vec{k}j} = a_{\vec{k}j} + a^{+}_{-\vec{k}j} = A^{+}_{-\vec{k}j},$$

$$B_{\vec{k}j} = a_{\vec{k}j} - a^{+}_{-\vec{k}j} = -B^{+}_{-\vec{k}j}. \tag{1.9}$$

Совершая преобразование (1.5), гамильтониан (1.1) запишем в виде:

$$\mathcal{H} = H_0 + H_\alpha \tag{1.1a}$$

$$H_0 = \frac{1}{4} \sum_k \omega_k (A^{+}_k A_k + B^{+}_k B_k) \tag{1.10}$$

$$H_\alpha = \sum_{n=1,3,\ldots}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n} V_n(k_1 \ldots k_n) A_{k_1} \ldots A_{k_n}, \tag{1.11}$$

где

$$V_n(k_1,\dots k_n) = \sum_{\ell_1\dots\ell_n} \Phi^{\alpha_1\dots\alpha_n}_{\ell_1\dots\ell_n} \prod_{i=1}^{n} \frac{e^{\alpha_i}_{k_i}(\ell_i)}{(2M_{\ell_i}\omega_{k_i})^{1/2}} . \tag{1.12}$$

В ряде случаев хорошим приближением является модель кристалла с парными силами:

$$U(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_N) = \frac{1}{2}\sum_{\ell\neq m}^{N} \Phi_{\ell m}(\vec{R}_\ell-\vec{R}_m). \tag{1.13}$$

Вводя фурье-образ потенциала взаимодействия между ℓ -ым и m -ым атомами в виде:

$$\Phi_{\ell m}(q) = \frac{1}{\Omega}\int d^3R\, \Phi_{\ell m}(\vec{R})\, e^{-i\vec{q}\vec{R}}, \tag{1.14}$$

где интегрирование ведется по объему кристалла Ω, потенциал (1.13) представим в виде:

$$U(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_N) = \frac{1}{2}\sum_{\ell\neq m}^{N}\sum_q \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\, e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\ell\neq m}^{N}\sum_q \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^n . \tag{1.15}$$

Если совершить преобразование (1.5), то гамильтониан примет прежний вид (1.10), (1.11), где функция

$$V_n(k_1\dots k_n) = \frac{1}{2}\sum_{\ell\neq m}\sum_q \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\prod_{i=1}^{n} i q^{\alpha} b^{\alpha}_{\ell m}(k_i), \tag{1.16}$$

$$b^{\alpha}_{\ell m}(k) = \left(\frac{e^{\alpha}_{k}(\ell)}{(2M_{\ell}\,\omega_{k})^{1/2}} - \frac{e^{\alpha}_{k}(m)}{(2M_{m}\,\omega_{k})^{1/2}} \right). \tag{1.17}$$

Таким образом, гамильтониан (1.1) может быть записан в общем виде (1.10), (1.11), причём в некоторых случаях функции взаимодействия могут быть выбраны в более простом виде (1.15) или (1.16). При этом равновесные положения атомов $\vec{\ell} = \langle \vec{R}_{\ell} \rangle$ при данной температуре T следует определять из условий (1.2) .

2. Уравнения для функций Грина. Псевдогармоническое приближение

При определении спектра частот колебаний решетки, а также при исследовании ряда равновесных свойств кристалла достаточно найти однофононную функцию Грина (см., например,[3]). Чтобы сделать изложение более простым, мы рассмотрим сначала уравнение для функции Грина в координатном представлении, выбрав модель кристалла с парными силами (1.15). Мы будем пользоваться функциями Грина типа[4,5]

$$G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}(t-t') = \langle\langle u^{\alpha}_{\ell}(t) ;\ u^{\beta}_{\ell'}(t') \rangle\rangle =$$

$$= -i\,\Theta(t-t') \langle [\, u^{\alpha}_{\ell}(t),\, u^{\beta}_{\ell'}(t') \,]_{-} \rangle. \tag{2.1}$$

Из уравнений движения для операторов $u_{\ell}(t)$ и $P_{\ell}(t)$ в гайзенберговском представлении с гамильтонианом (1.1), (1.15):

$$i\,\frac{d}{dt}\, u^{\alpha}_{\ell}(t) = \frac{i}{M_{\ell}}\, P^{\alpha}_{\ell}(t),$$

$$i\,\frac{d}{dt}\; i\,P^{\alpha}_{\ell}(t) = \sum_{m \neq \ell} \sum_{q} \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\; i q^{\alpha}\, e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\ell}-\vec{u}_{m})} \tag{2.2}$$

получаем следующее уравнение для функции Грина (2.1):

$$M_\ell \left(i\frac{d}{dt}\right)^2 G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}(t-t') = \delta(t-t')\,\delta^{\alpha\beta}_{\ell\ell'} +$$

$$+\sum_{m\neq\ell}\sum_q \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\, i q^\alpha \langle\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)} ; u^\beta_{\ell'}(t')\rangle\rangle . \tag{2.3}$$

Очевидно, что записывая уравнение для функции Грина в правой части (2.3), мы придем к более сложной функции Грина и т.д., в результате будем иметь бесконечную цепочку уравнений, описывающую движение N атомов в решетке. Решение такой системы не представляется возможным и поэтому необходимо воспользоваться некоторым приближением. Предполагая, что корреляция в движении атомов уменьшается по мере увеличения их числа, функцию Грина в (2.3) представим в виде разложения по однофононным, двухфононным и т.д. функциям Грина, описывающим корреляцию двух, трех и т.д. фононов. Ограничиваясь низшими функциями Грина, получим:

$$\langle\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)} ; u^\beta_{\ell'}(t')\rangle\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\langle\langle \{ i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^n ; u^\beta_{\ell'}(t')\rangle\rangle \approx$$

$$\approx \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\langle\{ i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^{n-1}\rangle\, n\,\langle\langle i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m) ; u^\beta_{\ell'}(t')\rangle\rangle + \tag{2.4}$$

$$+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\langle\{ i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^{n-2}\rangle\, n(n-1)\langle\langle \{ i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^2 ; u^\beta_{\ell'}(t')\rangle\rangle ,$$

где множители n и $n(n-1)$ в правой части (2.4) появляются при подсчете числа возможных однофононных и двухфононных функций Грина. Подставляя (2.4) в (2.3) и выполняя суммирование по n, получаем следующее уравнение для функции Грина:

$$M_\ell\left(i\frac{d}{dt}\right)^2 G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}(t-t') = \delta(t-t')\,\delta^{\alpha\beta}_{\ell,\ell'} + \sum_m \tilde{\Phi}^{\alpha\gamma}_{\ell m}\, G^{\gamma\beta}_{m\ell'}(t-t') +$$

$$+\sum_{m\neq\ell}\sum_q \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\quad \langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)}\rangle\, i q^\alpha\, i q^\gamma\, i q^\delta \times$$

$$\times \langle\langle (u^{\gamma}_{\ell} - u^{\gamma}_{m})(u^{\delta}_{\ell} - u^{\delta}_{m}); \quad u^{\beta}_{\ell'}(t') \rangle\rangle , \tag{2.5}$$

где мы ввели "псевдогармоническую" силовую постоянную:

$$\tilde{\Phi}^{\alpha\gamma}_{\ell m} = \begin{cases} \sum\limits_{q} \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})} q^{\alpha} q^{\gamma} < e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\ell}-\vec{u}_{m})} > & \text{при } \ell \neq m \\ -\sum\limits_{q} \sum\limits_{n \neq \ell} \Phi_{\ell n}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})} q^{\alpha} q^{\gamma} < e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\ell}-\vec{u}_{n})} > & \text{при } \ell = m \end{cases} \tag{2.6}$$

Очевидно, что подобное же уравнение мы получим и в случае более общего вида потенциальной энергии (1.3), причем в этом случае

$$\tilde{\Phi}^{\alpha\gamma}_{\ell m} = \frac{\partial^2}{\partial \ell_{\alpha} \partial m_{\gamma}} < U(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N) >. \tag{2.6a}$$

Таким образом, мы приходим к результатам псевдогармонической теории /2/ при учете только первого члена в разложении многофононной функции Грина (2.4). Спектр частот колебаний решетки определяется полюсами фурье-образа функции Грина $G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}(\omega)$:

$$G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t-t')} G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}(\omega)\, d\omega , \tag{2.7}$$

и в псевдогармоническом приближении определяется из уравнения:

$$\sum_{m} \{ M_m \omega^2 \delta^{\alpha\beta}_{\ell, m} - \tilde{\Phi}^{\alpha\gamma}_{\ell m} \} G^{\gamma\beta}_{m\ell'}(\omega) = \delta^{\alpha\beta}_{\ell,\ell'} . \tag{2.8}$$

При этом в псевдогармоническом приближении

$$< e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\ell} - \vec{u}_{m})} > = e^{-\frac{1}{2} < [\vec{q}(\vec{u}_{\ell} - \vec{u}_{m})] >} , \tag{2.9}$$

так что необходимо определить лишь однофононную корреляционную функцию, которая, согласно спектральной теореме /4/, определяется через функцию Грина:

$$\langle u_m^{\gamma} u_\ell^{\alpha} \rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{[-2\,\mathrm{Im}\, G_{\ell m}^{\alpha\gamma}(\omega + i\epsilon]}{e^{\omega/\theta} - 1} d\omega . \qquad (2.10)$$

Таким образом, система уравнений (2.6), (2.8)-(2.10) определяет свойства ангармонического кристалла в псевдогармоническом приближении /2/.

Равновесные положения атомов $\vec{\ell} = \langle \vec{R}_\ell \rangle$ могут быть определены при усреднении уравнений движения (2.2):

$$i \frac{d}{dt} \langle i P_\ell^{\alpha} \rangle = \sum_{m \neq \ell} \sum_q \Phi_{\ell m}(q)\, e^{i\vec{q}(\vec{\ell} - \vec{m})}\, i q^{\alpha} \langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell - \vec{u}_m)} \rangle = 0 . \qquad (2.11)$$

Видно, что это уравнение совпадает с условием (1.2) равенства нулю средней силы, действующей на атом $\vec{\ell}$ в направлении α . Заметим при этом, что в псевдогармоническом приближении, когда выполняется соотношение (2.9), все чётные степени в разложении потенциальной энергии определяют частоты колебаний решетки, согласно (2.6), (2.8), а нечётные степени – равновесное положение атомов, согласно (2.11). Результаты гармонического приближения немедленно получаются, если взять первый член разложения в (2.9), т.е. положить $\exp\{ i\vec{q}(\vec{u}_\ell - \vec{u}_m)\} = 1$.

При учёте следующего члена в разложении (2.4) для многофононной функции Грина – двухфононной функции Грина, спектр колебаний решетки уже не определяется простым уравнением (2.8) – необходимо рассмотреть уравнение (2.5). При этом помимо дополнительной перенормировки частоты возникает затухание колебаний, соответствующее возможным процессам распада возбуждения. Записывая уравнение для двухфононной функции Грина

$$G^{(1)\,\alpha\gamma\beta}_{\ell m n'}(t-t') = \langle\langle u_\ell^{\alpha}(t)\, u_m^{\gamma}(t);\ u_{n'}^{\beta}(t') \rangle\rangle , \qquad (2.12)$$

мы получим систему трех уравнений для функции (2.12) и ещё двух функций, полученных заменой операторов $\vec{u}_\ell$ на $\vec{P}_\ell$, решение которой не может быть выполнено в общем виде. Поэтому в функции Грина (2.12) необходимо перейти к нормальным координатам согласно (1,5). Удобнее, однако, совершить это преобразование в исходной функции (2.1) и рассмотреть уравнения движение для этой функции в импульсном представлении.

3. Затухание колебаний решетки

Совершая преобразование (1.5), гамильтониан системы запишем в виде (1.10), (1.11). Рассмотрим уравнение для однофононной функции Грина (см. [6]):

$$G_{kk'}(t-t') = \langle\langle A_k(t);\, A^+_{k'}(t')\rangle\rangle , \tag{3.1}$$

которая непосредственно связана с функцией Грина (2.1) преобразованием (1.5):

$$G^{\alpha\beta}_{\ell\ell'}(t-t') = \sum_{kk'} \frac{e^{\alpha}_k(\ell)\, e^{+\beta}_{k'}(\ell')}{2(M_\ell M_{\ell'}\,\omega_k\,\omega_{k'})^{1/2}}\, G_{kk'}(t-t'). \tag{3.2}$$

Из уравнений движения для операторов $A_k(t)$, $B_k(t)$ в гайзенберговском представлении с гамильтонианом (1.10), (1.11):

$$i\frac{d}{dt} A_k(t) = \omega_k B_k(t), \tag{3.3}$$

$$i\frac{d}{dt} B_k(t) = \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \sum_{k_2\dots k_n} V_n(-k, k_2\dots k_n) A_{k_2}\dots A_{k_n}$$

получаем уравнение для функции Грина (3.1):

$$\left\{\left(i\frac{d}{dt}\right)^2 - \omega^2_k\right\} G_{kk'}(t-t') = \delta(t-t')\, 2\omega_k\, \delta_{k,k'} + \tag{3.4}$$

$$+\,\omega_k \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1\dots k_n} V_{n+1}(-k, k_1\dots k_n) \langle\langle A_{k_1}\dots A_{k_n};\, A^+_{k'}(t')\rangle\rangle .$$

(Здесь и далее в случае решетки без примесей, когда имеет место закон сохранения импульса, $-k = \{-\vec{k}, j\}$, $\delta_{k,k'} = \Delta(\vec{k}-\vec{k}')\,\delta_{j,j'}$).

Многофононную функцию Грина в (3.4) представим в виде разложения по функциям Грина низшего порядка, как и в (2.4)

$$\sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+1}(-k, k_1 \dots k_n) \ll A_{k_1} \dots A_{k_n};\ A^{+}_{k'}(t') \gg \approx$$

$$\approx \sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+1}(-k, k_1, k_2 \dots k_n) < A_{k_2} \dots A_{k_n} > (n-1) \ll A_{k_1};\ A^{+}_{k'}(t') \gg +$$

$$+ \sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+1}(-k, k_1, \dots k_n) < A_{k_3} \dots A_{k_n} > (n-1)(n-2) \ll A_{k_1} A_{k_2};\ A^{+}_{k'}(t') \gg, \tag{3.5}$$

где мы воспользовались симметрией функции $V_n(k_1 \dots k_n)$ по перестановке индексов k_i. Подставляя это разложение и переходя к фурье-представлению для функций Грина, согласно (2.7), получим

$$(\omega^2 - \omega_k^2)\, G_{kk'}(\omega) = 2\,\omega_k\,\delta_{k,k'} +$$

$$+ \omega_k \sum_{p} P(-k, p)\, G_{pk'}(\omega) + \omega_k \sum_{pp'} Q(-k, p, p')\, G^{(1)}_{pp', -k'}(\omega), \tag{3.6}$$

где мы ввели функции

$$P(-k, p) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+2}(-k, p, k_1 \dots k_n) < A_{k_1} \dots A_{k_n} >, \tag{3.7}$$

$$Q(-k, p, p') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+3}(-k, p, p', k_1 \dots k_n) < A_{k_1} \dots A_{k_n} > \tag{3.8}$$

Составим уравнение для двухфононной функции Грина

$$G^{(1)}_{p,p',k'}(t-t') = \ll A_p(t)\, A_{p'}(t);\ A^{+}_{k'}(t') \gg. \tag{3.9a}$$

При этом нам потребуются также следующие функции Грина:

$$G^{(2)}_{p,p',k'}(t-t') = \langle\langle B_p(t) A_{p'}(t);\ A^+_{k'}(t') \rangle\rangle, \tag{3.9б}$$

$$G^{(3)}_{p,p',k'}(t-t') = \langle\langle B_p(t) B_{p'}(t);\ A^+_{k'}(t') \rangle\rangle. \tag{3.9в}$$

В правых частях уравнений для этих функций Грина, подобно уравнению (3.4), появляются снова многофононные функции Грина. Для них мы примем простейшее приближение:

$$\sum_{k_1 \ldots k_n} V_{n+1}(-p, k_1 \ldots k_n) \langle\langle C_{p'} A_{k_1} \ldots A_{k_n};\ A^+_{k'}(t') \rangle\rangle \approx$$

$$\approx \sum_{k_1 \ldots k_n} V_{n+1}(-p, k_1 \ldots k_n) \langle C_{p'} A_{k_2} \ldots A_{k_n} \rangle n \langle\langle A_{k_1};\ A^+_{k'}(t') \rangle\rangle, \tag{3.10}$$

где $C_{p'}$ –оператор $A_{p'}$ или $B_{p'}$. Пользуясь также приближением

$$\langle C_{p'} A_{k_1} \ldots A_{k_n} \rangle = \sum_{i=2}^{n} \langle C_{p'} A_{k_i} \rangle \langle \prod_{j \neq i}^{n} A_{k_j} \rangle \, \delta_{-p', k_1}, \tag{3.11}$$

после несложных преобразований получаем следующую систему уравнений для фурье-образов функций Грина (3.9):

$$\omega\, G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) = \omega_p\, G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) + \omega_{p'}\, G^{(2)}_{p'p,k'}(\omega), \tag{3.12}$$

$$\omega\, G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) = \omega_p\, G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) + \omega_{p'}\, G^{(3)}_{pp',k'}(\omega) +$$

$$+ \langle A^+_{p'} A_{p'} \rangle \sum_{p_1} Q(-p, -p', p_1)\, G_{p_1 k'}(\omega), \tag{3.12б}$$

$$\omega\, G^{(3)}_{pp',k'}(\omega) = \omega_p\, G^{(2)}_{p'p,k'} + \omega_{p'}\, G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) +$$

$$+(\langle A_p^+ B_p\rangle + \langle B_p A_p^+\rangle) \sum_{p_1} Q(-p,-p',p_1)\, G_{p_1 k'}(\omega),$$

(3.12в)

где $Q(-p,-p',p_1)$ –функция (3.8). Решая эту систему уравнений, находим функцию Грина (3.9а):

$$G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) = F(p,p',\omega) \sum_{p_1} Q(-p,-p',p_1)\, G_{p_1 k'}(\omega), \qquad (3.13)$$

где (ср.[6]):

$$F(p,p',\omega) = \frac{N_p + N_{p'}}{2} \frac{\omega_p + \omega_{\bar p'}}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} + \frac{N_p - N_{p'}}{2} \frac{\omega_p - \omega_{p'}}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2} +$$

$$+ \frac{\tilde N_p + \tilde N_{p'} + 2}{2} \left\{ \frac{\omega}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} - \frac{\omega}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2} \right\}, \qquad (3.14)$$

где

$$N_p = \langle A_p^+ A_p\rangle, \quad \tilde N_p = \langle A_p^+ B_p\rangle.$$

Заметим, что в низшем порядке функции N_p и $\tilde N_p$ равны:

$$N_p = \langle A_p^+ A_p\rangle_0 = 2\langle a_p^+ a_p\rangle_0 + 1; \quad \tilde N_p = \langle A_p^+ B_p\rangle_0 = -1,$$

так что второй член в (3.14) обращается в нуль.

Окончательно, подставляя (3.13) в уравнение (3.6), для функции Грина (3.1) получаем следующее выражение:

$$G_{kk}(\omega) = \frac{2\omega_k}{\omega^2 - \omega_k^2 - 2\omega_k M_k(\omega)}, \qquad (3.15)$$

где массовый оператор $M_k(\omega)$ равен

$$2M_k(\omega) = P(-k,k) + \sum_{pp'} |Q(-k,p,p')|^2 F(p,p',\omega). \qquad (3.16)$$

Полюса функций Грина (3.15) определяют спектр частот колебаний решетки ϵ_k:

$$\epsilon_k^2 = \omega_k^2 + 2\omega_k \operatorname{Re} M_k(\epsilon_k) \tag{3.17}$$

с затуханием – обратным временем жизни:

$$\Gamma_k(\epsilon_k) = -\frac{\omega_k}{\epsilon_k} \operatorname{Im} M_k(\epsilon_k + i\epsilon) =$$

$$= -\frac{\omega_k}{\epsilon_k} \sum_{pp'} |Q(-k,p,p')|^2 \operatorname{Im} F(p,p',\epsilon_k + i\epsilon). \tag{3_18}$$

Сразу же замечаем, что первый член массового оператора – функция $P(-k,k)$ – определяет спектр частот в псевдогармоническом приближении, как и уравнение (2.8):

$$(\epsilon_k^0)^2 = \omega_k^2 + \omega_k P(-k,k) =$$

$$= \sum_{\ell m} \Phi^{\alpha\beta}_{\ell m} \frac{1}{(M_\ell M_m)^{1/2}} e^{\alpha}_{-k}(\ell)\, e^{\beta}_{k}(m) + \tag{3.19}$$

$$+ \sum_{\ell m} \frac{1}{(M_\ell M_m)^{1/2}} e^{\alpha}_{-k}(\ell)\, e^{\beta}_{k}(m) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\ell_1 \ldots \ell_n} \Phi^{\alpha\beta\alpha_1\ldots\alpha_n}_{\ell m \ell_1 \ldots \ell_n} \langle \prod_{i=1}^{n} u^{\alpha_i}_{\ell_i} \rangle,$$

где мы воспользовались определениями (1.5). (1.7), (1.12). Помимо этого возникает также перенормировка частоты за счёт возможных процессов распада возбуждений, которые описываются второй частью массового оператора (3.16) и которая приводит также к конечному времени жизни- затуханию (3.18). Очевидно, что если бы мы учли следующие члены в разложении (3.5), то возникло бы дополнительное смещение частоты фононов и затухание. Однако учёт процессов более высокого порядка – четырех,- пяти-фононных и т.д. – представляет существенные трудности и мы не будем их рассматривать.

Особенно простой вид выражение для массового оператора принимает в случае парных сил (1.15), когда функции (3.7), (3.8) имеют вид:

$$P(-k,p)=-\frac{1}{2}\sum_{\ell m}\sum_{q}\Phi_{\ell m}(q)\,e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\,q^{\alpha}q^{\beta}b^{\alpha}_{\ell m}(-k)\,b^{\beta}_{\ell m}(p)\times$$
$$\times\{<e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\ell}-\vec{u}_{m})}>-1\} \tag{3.7a}$$

$$Q(-k,p,p')=-\frac{1}{2}\sum_{\ell m}\sum_{q}\Phi_{\ell m}(q)\,e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\,q^{\alpha}q^{\beta}q^{\gamma}\times$$

$$\times b^{\alpha}_{\ell m}(\ k)\,b^{\beta}_{\ell m}(p)\,b^{\gamma}_{\ell m}(p')<e^{i\vec{q}(\vec{u}_{\ell}-\vec{u}_{m})}>. \tag{3.8a}$$

Если для вычисления средних в (3.7а), (3.8а) воспользоваться псевдогармоническим приближением, то, согласно (2.9), функция (3.7а) будет определяться только чётными ангармонизмами, а функция (3.8а) – нечётными. Таким образом, в псевдогармоническом приближении массовый оператор (3.16) определяется всеми чётными ангармонизмами, учтёнными в первом порядке теории возмущений, и всеми нечётными ангармонизмами, учтёнными во втором порядке теории возмущений в методе двухвременных функций Грина (см. /5/, §29). Результаты работы /6/ получаются при учёте первых членов в разложении (3.7), (3.8), т.е. при учёте только четверного и кубического членов в ангармонической части гамильтониана (1.11).

Для определения равновесного положения атомов следует воспользоваться усредненным уравнением движения для операторов (3.3):

$$i\frac{d}{dt}<B_k(t)>=\sum_{n=1,3,..}^{\infty}\frac{1}{(n-1)!}\sum_{k_2\dots k_n}V_n(-k,k_2\dots k_n)<A_{k_2}\dots A_{k_1}>=0 \tag{3.20}$$

При этом для решетки без примесей выполняется закон сохранения квазиимпульса: $k=0,\ k_2+\ldots+k_n=0$.

Вычисляя корреляционные функции в псевдогармоническом приближении, т.е. полагая

$$\langle A_{k_1}\ldots A_{k_n}\rangle=\delta_{n,2s}\prod_{i=1}^{s}(2s-1)!!\langle A^{+}_{k_i}A_{k_i}\rangle, \tag{3.21}$$

где $(2s-1)!!$-произведение нечётных чисел от 1 до $(2s-1)$, и пользуясь спектральной теоремой:

$$\langle A^{+}_{k}A_{k}\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{[-2\,\mathrm{Im}\,G_{kk}(\omega+i\epsilon)]}{e^{\omega/\theta}-1}\,d\omega, \tag{3.22}$$

приходим к самосогласованной системе уравнений (3.15), (3.16), (3.7), (3.8), (3.20), определяющей свойства ангармонического кристалла при учёте высших порядков ангармонизма. При этом в отличие от псевдогармонического приближения (2.8) перенормированные взобуждения (3.17) обладают конечным затуханием (3.13), что позволяет установить пределы применимости псевдогармонического приближения.

4. Обсуждение

Полученные нами уравнения позволяют расмотреть свойства ангармонического кристалла при учёте высших порядков ангармонизма. Псевдогармоническое приближение (2.8) определяет спектр частот колебаний решетки при учёте всех чётных порядков ангармонизма. Отметим, что это уравнение, записанное в координатном представлении, особенно удобно при исследовании спектра колебаний решеток с примесями (см.[7]). Как видно из определений (2.6) и (2.6а), учёт ангармонизмов высших порядков может приводить к существенному изменению "псевдогармонических" силовых постоянных для легкой слабосвязанной примеси, поскольку ее среднеквадратичное смещение $\langle u_1^2\rangle$ может значительно превышать среднеквадратичные смещения $\langle u_0^2\rangle$ атомов основной решетки.

Учёт простейшего процесса распада одного фонона на два в самосогласованном поле остальных фононов (расцепление (3.5)) позволяет найти дополнительную перенормировку частоты за счёт ангармонизмов нечётных порядков, а также определить затухание этих возбуждений (3.18). В области фазовых переходов это затухание может оказаться весьма большим и концепция слабосвязанных псевдогармонических фононов может оказаться неверной. Сама область фазовых переходов может быть найдена из самосогласованного решения уравнений, определяющих спектр колебаний и корреляционные средние, когда колебания решетки становятся неустойчивыми.

Заметим, наконец, что полученные нами уравнения в разделах 2 и 3 позволяют предложить некоторый эффективный ангармонический гамильтониан, содержащий лишь ангармонизм третьего порядка, где силовые постоянные определяются через корреляционные функции самосогласованным образом. Действительно, применим приближение типа (2.4) к гамильтониану (1.1), (1.15):

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^n = \sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n!}\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^2\frac{n!}{(n-2)!\,2!}<\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^{n-2}>+$$

$$+\sum_{n=3}^{\infty}\frac{1}{n!}\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^3\frac{n!}{(n-3)!\,3!}<\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^{n-3}>=$$

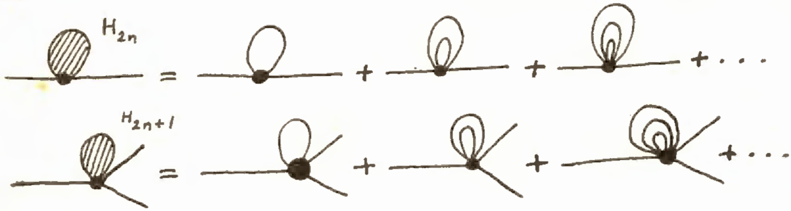
$$=\left(\frac{1}{2}\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^2+\frac{1}{3!}\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^3\right)<e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)}>. \tag{4.1}$$

В результате получаем следующий эффективный ангармонический гамильтониан:

$$\mathcal{H}_{эф} = \sum_\ell\frac{\vec{P}_\ell^{\,2}}{2M_\ell}+\frac{1}{2}\sum_{\ell m}\bar{\Phi}_{\ell m}^{\alpha\beta}u_\ell^\alpha u_m^\beta+$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\ell\neq m}\sum_q\Phi_{\ell m}(q)\,e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{m})}\frac{1}{3!}\{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)\}^3<e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell-\vec{u}_m)}>, \tag{4.2}$$

где $\Phi_{\ell m}^{\alpha\beta}$ определяется соотношением (2.6). Обощение на случай непарных сил (1.3) производится тривиально, однако, гамильтониан будет иметь громоздкий вид. С помощью этого гамильтониана легко получаются уравнения для функций Грина (2.1) и (3.1), найденные в разделах 2 и 3. Добавление эффективного кубичного ангармонического члена в (4.2) позволяет учесть ангармонизмы нечётных порядков в псевдогармонической теории, определяемой первыми двумя членами в (4.2). Отметим, что в гамильтониане (4.2), а также в расцеплениях (2.4), (3.5) по существу просуммированы диаграммы типа:



и поэтому при построении диаграммной техники на основе гамильтониана (4.2) эти диаграммы не следует учитывать.

В заключение нам хотелось бы поблагодарить С.В.Тябликова за предложение темы и обсуждения, а также Г.Конвента, который обратил наше внимание на работы [2].

Литература.

1. R.A.Cowley, Adv.in Phys. 12, 421 (1963).
2. D.J.Hooton, Phyl.Mag. 46, 422(1955); Z.Phys. 142, 42(1955).
   T.R.Koehler, Phys.Rev.Lett. 17, 89 (1966).
   M.H.Cohen, R.M.Martin, preprint The Pseudoharmonic Theory of Lattice Vibrations (1966).
3. L.J.Sham, Phys.Rev. 139, A1189 (1965).
4. Д.Н.Зубарев, УФН, 71, 71 (1960).
5. С.В.Тябликов, Методы квантовой теории магнетизма, Наука М.1965.
6. K.N.Pathak, Phys.Rev. 139, A1569 (1965).
7. A.A.Maradudin, Rep.Prog.Phys. 28, 311 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел

20 июля 1967 года.