

# Самосогласованное описание системы взаимодействующих фононов

Ю.М. Полуэктов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»*

*ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

E-mail: yuripoluektov@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 13 марта 2015 г., после переработки 7 июня 2015 г., опубликована онлайн 25 сентября 2015 г.

Предложен метод самосогласованного описания фононной системы, обобщающий модель Дебая с учетом фонон-фононного взаимодействия. Введено представление о «самосогласованных» фононах, скорость которых зависит от температуры и определяется в результате решения нелинейного уравнения. Энергия Дебая в рамках предложенного подхода также является функцией температуры. Построена термодинамика газа «самосогласованных» фононов. Показано, что при низких температурах к кубическому закону в температурной зависимости теплоемкости появляется поправка, пропорциональная седьмой степени температуры. Это, по-видимому, объясняет причину, по которой кубический закон для теплоемкости наблюдается только при довольно низких температурах. При высоких температурах теория предсказывает линейное по температуре отклонение от закона Дюлонга–Пти, наблюдаемое экспериментально. Рассмотрена модификация критерия плавления вследствие учета фонон-фононного взаимодействия.

Запропоновано метод самоузгодженого опису фононної системи, який узагальнює модель Дебая з урахуванням фонон-фононної взаємодії. Введено представлення про «самоузгоджені» фонони, швидкість яких залежить від температури і визначається в результаті рішення нелінійного рівняння. Енергія Дебая в рамках запропонованого підходу також є функцією температури. Побудовано термодинаміку газу «самоузгоджених» фононів. Показано, що при низьких температурах до кубічного закону в температурній залежності теплоємності існує добавка, пропорційна сьомій степені температури. Це, очевидно, пояснює причину, по якій кубічний закон для теплоємності спостерігається тільки при досить низьких температурах. При високих температурах теорія пророкує лінійне по температурі відхилення від закону Дюлонга–Пті, що спостерігається в експерименті. Розглянуто модифікацію критерію плавлення внаслідок урахування фонон-фононної взаємодії.

PACS: **63.20.-e** Фононы в кристаллических решетках;  
63.20.Ry Ангармонические решеточные моды;  
05.30.Jr Бозонные системы.

Ключевые слова: фонон, теплоемкость, фонон-фононное взаимодействие, энергия Дебая, плавление, квази-частица.

## 1. Введение

Квантовая механика к описанию теплоемкости твердых тел впервые была применена Эйнштейном [1]. В его модели твердое тело рассматривается как набор квантовых гармонических осцилляторов. Эйнштейну удалось объяснить отклонение в поведении теплоемкости при низких температурах от закона Дюлонга–Пти, однако полученная скорость убывания теплоемкости имела экспоненциальный характер и существенно отличалась от степенного закона убывания, наблюдаемого в экспери-

менте. Иной подход к квантовому описанию твердого тела был предложен Дебаем [2]. В его модели твердое тело рассматривается как сплошная среда, возбуждения которой квантованы. Фактически Дебаем впервые было проквантовано нерелятивистское поле. Дебаю в его модели удалось получить правильное поведение низкотемпературной теплоемкости, пропорциональной кубу температуры, и им было введено в физику фундаментальное для теории твердого тела понятие температуры (энергии или частоты) Дебая. Фактически, как сейчас ясно, модели Эйнштейна и Дебая описывают твердое тело с раз-

личных сторон и дополняют друг друга. Модель Эйнштейна описывает одночастичные возбуждения и сохраняет свое значение при описании, например, оптических ветвей колебаний, а модель Дебая дает квантовое описание коллективных возбуждений твердого тела. Теория Дебая в своей простоте и наглядности оказалась столь удачной, что применялась и продолжает применяться гораздо чаще, чем опубликованная примерно в то же время более детальная теория кристаллической решетки Борна–Кармана [3].

В модели Дебая возбуждения среды представляют собой газ невзаимодействующих при любой температуре квазичастиц — фононов. Однако нетрудно убедиться, что число фононов растет с увеличением температуры и, следовательно, взаимодействие между ними становится все более существенным. В настоящей работе модель Дебая обобщается на случай газа фононов, взаимодействие между которыми учитывается в приближении самосогласованного поля. Учет фонов-фононного взаимодействия приводит к тому, что скорость таких «самосогласованных» фононов становится функцией температуры и не предполагается заданной, а находится в результате решения нелинейного алгебраического уравнения, которое выводится из условия минимума свободной энергии. «Самосогласованная» энергия Дебая в данном подходе также является функцией температуры. Найдены термодинамические функции газа таких фононов и, в частности, вычислена фононная теплоемкость. Показано, что при низких температурах к кубическому закону в температурной зависимости теплоемкости появляется добавка, пропорциональная седьмой степени температуры. Это, по-видимому, может являться причиной, по которой кубический закон для теплоемкости наблюдается в эксперименте только при довольно низких температурах. При высоких температурах теория предсказывает линейное по температуре отклонение теплоемкости от закона Дюлонга–Пти, наблюдаемое экспериментально. Рассмотрено влияние фонов-фононного взаимодействия на температуру плавления.

## 2. Формулировка модели

Для простоты будем пользоваться скалярной моделью кристалла [4], в которой смещение атомов характеризуется скалярной величиной  $\varphi(\mathbf{r})$ . Очевидно, что в такой модели не учитываются эффекты, обусловленные поляризацией колебаний. Будем считать, что система описывается плотностью оператора Гамильтона

$$H(\mathbf{r}) = \frac{\pi(\mathbf{r})^2}{2\rho} + \frac{g}{2} [\nabla\varphi(\mathbf{r})]^2 + \frac{\lambda}{4!} [(\nabla\varphi(\mathbf{r}))^2]^2, \quad (1)$$

где полевой оператор  $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi^+(\mathbf{r})$  и оператор канонического импульса  $\pi(\mathbf{r})$  подчинены известным коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} \pi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}')\pi(\mathbf{r}) &= -i\hbar\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}) &= 0, \quad \pi(\mathbf{r})\pi(\mathbf{r}') - \pi(\mathbf{r}')\pi(\mathbf{r}) = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

В (1)  $\rho$  — плотность,  $g$  — упругая постоянная,  $\lambda$  — модуль упругости четвертого порядка, который будем считать положительным. Параметры  $g$  и  $\lambda$ , вообще говоря, могут являться функциями температуры, но в данной работе, как и в модели Дебая, будем этим пренебрегать и учтем впоследствии только температурную зависимость наблюдаемых величин, связанную с возбуждением фононов. Полный гамильтониан  $H = \int H(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  — сумма гамильтонианов свободных фононов и их взаимодействия:  $H = H_0 + H_I$ , где

$$\begin{aligned} H_0 &= \int \left\{ \frac{\pi(\mathbf{r})^2}{2\rho} + \frac{g}{2} [\nabla\varphi(\mathbf{r})]^2 \right\} d\mathbf{r}, \\ H_I &= \frac{\lambda}{4!} \int [(\nabla\varphi(\mathbf{r}))^2]^2 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3)$$

Описание фононов на основе только гамильтониана  $H_0$  приводит к обычной модели Дебая.

В скалярной модели, используемой в данной работе, взаимодействие фононов в главном приближении описывается гамильтонианом  $H_I$ , содержащим четвертую степень градиента поля деформации. В более реалистической модели деформация кристалла должна описываться вектором деформации, вследствие чего гамильтониан взаимодействия будет содержать также кубические члены по градиентам вектора деформации даже в случае изотропной среды. Однако, как можно показать, учет кубических слагаемых не повлияет на основные соотношения, полученные в рассматриваемой модели самосогласованного поля, и приведет только к некоторому переопределению коэффициентов в уравнениях.

Прежде чем переходить к детальному построению модели, введем определения некоторых функций, необходимых в дальнейшем. Определим обобщенные функции Дебая:

$$D_n(x) = \frac{n}{x^n} \int_0^x \frac{z^n dz}{e^z - 1}, \quad n \geq 1. \quad (4)$$

Фактически эти функции понадобятся только при  $n = 1, 2, 3$ . Стандартная функция Дебая в таких обозначениях есть  $D_3(x)$  [9]. Функции (4) могут быть представлены в виде

$$D_n(x) = \frac{n}{x^n} \left[ n! \zeta(n+1) - \sum_{m=0}^{\infty} \int_x^{\infty} e^{-(m+1)z} z^n dz \right], \quad (5)$$

так что при  $x \gg 1$  с точностью до экспоненциально малых членов

$$D_1(x) \approx \frac{\pi^2}{6x}, \quad D_2(x) \approx \frac{4}{x^2} \zeta(3), \quad D_3(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3}, \quad (6)$$

$\zeta(3) \approx 1,202$  — дзета-функция Римана. При  $x \ll 1$

$$D_n(x) \approx 1 - \frac{n}{2(n+1)}x + \frac{n}{12(n+2)}x^2. \quad (7)$$

Кроме того, ниже будут использованы функции

$$\begin{aligned} \Phi(x) &\equiv 1 + \frac{8}{3x} D_3(x), \\ \Phi(x) &\approx \frac{8}{3x} + \frac{2}{15}x, \quad x < 1, \quad \Phi(x) \approx 1 + \frac{8\pi^4}{15x^4}, \quad x \gg 1. \end{aligned} \quad (8)$$

и

$$\begin{aligned} \Psi(x) &\equiv 1 + \frac{4}{x} D_1(x), \\ \Psi(x) &\approx \frac{4}{x} + \frac{x}{9}, \quad x < 1, \quad \Psi(x) \approx 1 + \frac{2\pi^2}{3x^2}, \quad x \gg 1. \end{aligned} \quad (9)$$

### 3. Самосогласованное описание системы взаимодействующих фононов

Рассмотрим систему взаимодействующих фононов в формулировке модели самосогласованного поля, развитой в [5] для фермионных и в [6,7] для бозонных систем. На примере ангармонического осциллятора реализация данного подхода продемонстрирована в [8].

Разобьем полный гамильтониан на сумму двух слагаемых

$$H = H_S + H_C, \quad (10)$$

где перенормированный гамильтониан, описывающий «свободные» фононы, имеет вид

$$H_S = \int \left[ \frac{\pi(\mathbf{r})^2}{2\rho} + \frac{\tilde{g}}{2} [\nabla\varphi(\mathbf{r})]^2 \right] d\mathbf{r} + \varepsilon_0, \quad (11)$$

а корреляционный гамильтониан

$$H_C = \frac{(g - \tilde{g})}{2} \int [\nabla\varphi(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} + \frac{\lambda}{4!} \int [(\nabla\varphi(\mathbf{r}))^2]^2 d\mathbf{r} - \varepsilon_0 \quad (12)$$

описывает взаимодействие таких фононов. Самосогласованный гамильтониан (11) отличается от  $H_0$  перенормированной вследствие взаимодействия упругой постоянной  $\tilde{g}$  и наличием неоператорного слагаемого  $\varepsilon_0$ , учет которого является существенным. Таким образом, приближенно взаимодействие между исходными фононами учитывается в гамильтониане (11), а гамиль-

тониан (12) учитывает остаточное взаимодействие, не включенное в модель самосогласованного поля. Воспользуемся разложением полевых операторов

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V}} \sum_k \frac{1}{\sqrt{\tilde{\omega}_k}} (b_k + b_{-k}^+) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \\ \pi(\mathbf{r}) &= -i \sqrt{\frac{\rho\hbar}{2V}} \sum_k \sqrt{\tilde{\omega}_k} (b_k - b_{-k}^+) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $\tilde{\omega}_k = \tilde{c}_s k$ ,  $\tilde{c}_s = \sqrt{\tilde{g}/\rho}$ ,  $V$  — объем. Операторы рождения  $b_k^+$  и уничтожения  $b_k$  фононов подчиняются обычным условиям коммутации:  $[b_k, b_{k'}^+] = \delta_{kk'}$ ,  $[b_k, b_{k'}] = 0$ . Как отмечалось, в данной работе для простоты используется скалярная модель кристалла, однако нет принципиальных трудностей, чтобы обобщить развиваемый подход на векторное поле смещений, в котором будут учтены фононы с различной поляризацией. Чтобы учесть возможность различных поляризаций, оставаясь в рамках скалярной модели, умножим самосогласованный гамильтониан на число поляризаций, равное для простой решетки трем. Таким образом, в модели самосогласованного поля в представлении операторов рождения и уничтожения фононов будем пользоваться следующим гамильтонианом:

$$H_S = 3 \sum_k \hbar \tilde{\omega}_k \left( b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \right) + \varepsilon_0. \quad (14)$$

Заметим, что в пренебрежении фонон-фононным взаимодействием гамильтониан (14) приводит к теории Дебая.

В дальнейшем усреднения будем проводить с помощью статистического оператора

$$\rho = \exp \beta (F - H_S), \quad (15)$$

где  $\beta = 1/T$  — обратная температура. Условие нормировки  $\text{Sp} \rho = 1$  дает выражение для свободной энергии

$$F = \varepsilon_0 + \frac{3\hbar}{2} \sum_k \tilde{\omega}_k + 3T \sum_k \ln (1 - e^{-\beta \hbar \tilde{\omega}_k}). \quad (16)$$

Величину  $\varepsilon_0$  находим из обычного для теории среднего поля условия  $\langle H \rangle = \langle H_S \rangle$  [5–7], так что

$$\varepsilon_0 = \frac{3\rho(c_S^2 - \tilde{c}_S^2)}{2} \int \langle [\nabla\varphi(\mathbf{r})]^2 \rangle d\mathbf{r} + \frac{\lambda}{4!} \int \langle [(\nabla\varphi(\mathbf{r}))^2]^2 \rangle d\mathbf{r}. \quad (17)$$

Средние даются формулами

$$\langle (\nabla\varphi)^2 \rangle = \frac{\hbar}{V\rho\tilde{c}_S} \sum_k k \left( f_k + \frac{1}{2} \right), \quad \langle (\nabla\varphi)^4 \rangle = \frac{\hbar^2}{V^2\rho^2\tilde{c}_S^2} \left\{ \sum_{k_1, k_2} \frac{(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2)^2}{k_1 k_2} \left( f_{k_1} + \frac{1}{2} \right) \left( f_{k_2} + \frac{1}{2} \right) + \left[ \sum_k k \left( f_k + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \right\}, \quad (18)$$

где

$$f_k = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_k} - 1} \quad (19)$$

— функция распределения фононов. В результате интегрирования по углам эти средние можно представить в виде

$$\langle (\nabla \varphi)^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\pi^2 \rho \tilde{c}_S} J, \quad \langle (\nabla \varphi)^4 \rangle = \frac{\hbar^2}{3\pi^4 \rho^2 \tilde{c}_S^2} J^2, \quad (20)$$

где введено обозначение для интеграла:

$$J = \int_0^{k_D} \left( f_k + \frac{1}{2} \right) k^3 dk. \quad (21)$$

Верхним пределом в интеграле (21) является волновое число Дебая  $k_D$ . Оно находится из того условия, что сфера радиуса  $k_D$  в  $k$ -пространстве должна содержать количество точек, равное числу частиц системы [10]:

$$\frac{V 4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} k^2 dk = \frac{V k_D^3}{6\pi^2} = N, \quad k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (22)$$

Подставляя (20) в (17), имеем

$$\varepsilon_0 = \frac{(c_S^2 - \tilde{c}_S^2) 3V \hbar}{\tilde{c}_S 4\pi^2} J + \frac{\lambda}{72\pi^4} \frac{V \hbar^2}{\rho^2 \tilde{c}_S^2} J^2. \quad (23)$$

Перенормированная вследствие взаимодействия скорость фононов  $\tilde{c}_S$  находится из условия минимума свободной энергии (16)  $\partial F / \partial \tilde{c}_S = 0$ . В результате приходим к нелинейному уравнению для определения скорости «новых» фононов

$$\tilde{c}_S^2 = c_S^2 + \frac{\hbar \lambda}{27\pi^2 \rho^2 \tilde{c}_S} J. \quad (24)$$

В отсутствие взаимодействия, при  $\lambda = 0$ , фононы такие же, как в теории Дебая. Их естественно назвать «голыми», или «дебаевскими». Фононы, скорость которых перенормирована вследствие взаимодействия в соответствии с (24), будем называть «самосогласованными». Даже в случае пренебрежения зависимостью скорости  $c_S$  от температуры, что предполагается в теории Дебая, перенормированная скорость  $\tilde{c}_S$  в данном подходе существенно зависит от температуры, поскольку выражается через интеграл от функции распределения (21).

Можно убедиться, что при выполнении условий (17) и (24) справедливо соотношение  $\partial I / \partial \tilde{c}_S = 0$ , где  $I = \langle (H - H_S) \rangle$  — среднее от разности между точным и самосогласованным гамильтонианами. Таким образом, оказывается, что для введенного самосогласованного квадратичного гамильтониана (11), при условиях (17) и (24), величина  $I$  становится минимальной. Сле-

довательно, гамильтониан (11) является максимально близким к точному гамильтониану (10) и потому максимально хорошо описывает фононную систему в аппроксимации квадратичным гамильтонианом.

Стандартная энергия Дебая определяется соотношением  $\Theta_D \equiv \hbar c_S k_D$  [10]. Поскольку теперь помимо скорости голых фононов  $c_S$  возникает скорость самосогласованных фононов  $\tilde{c}_S$ , естественно определить «самосогласованную энергию Дебая»  $\tilde{\Theta}_D \equiv \hbar \tilde{c}_S k_D$ , которая, в отличие от стандартной энергии Дебая  $\Theta_D$ , является функцией температуры. Отметим, что хотя в своей исходной формулировке энергия Дебая  $\Theta_D$  предполагается не зависящей от температуры, однако на практике экспериментальные данные часто представляют в виде функции энергии Дебая от температуры [11]. В рассматриваемом подходе самосогласованная энергия Дебая  $\tilde{\Theta}_D$  существенно зависит от температуры вследствие фонон-фононного взаимодействия уже в рамках самой теории и, следовательно, данный подход лучше отражает реальную ситуацию. Хотя, конечно, недостатки теории Дебая, связанные с очень упрощенным выбором спектральной плотности, не учитывающей детали строения решетки, остаются и в предлагаемом подходе.

Представляет интерес рассчитать число фононов как функцию температуры:

$$N_{\text{ph}} = 3 \sum_k f_k = \frac{9}{2} N \frac{T}{\tilde{\Theta}_D} D_2 \left( \frac{\tilde{\Theta}_D}{T} \right). \quad (25)$$

С учетом свойств (6) и (7), находим, что при низких температурах,  $T \ll \tilde{\Theta}_D$ , имеем кубическую зависимость  $N_{\text{ph}}/N \approx 18\zeta(3)(T/\tilde{\Theta}_D)^3$ , а при  $T \gg \tilde{\Theta}_D$  — линейную  $N_{\text{ph}}/N \approx (9/2)(T/\tilde{\Theta}_D)$ . Таким образом, вследствие возрастания количества фононов учет взаимодействия между ними с повышением температуры должен становиться все более существенным. При  $T \sim \tilde{\Theta}_D$  число фононов становится порядка числа частиц. Вследствие того, что фононы подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна и их количество в состоянии с определенным импульсом может быть произвольным, не должен вызывать удивления тот факт, что число фононов может превосходить число частиц в твердом теле.

Удобно ввести обозначение  $\sigma$  для отношения перенормированной вследствие фонон-фононного взаимодействия скорости звука  $\tilde{c}_S$  к исходной скорости звука  $c_S$ , или, что то же, отношения самосогласованной энергии Дебая к стандартной:

$$\sigma \equiv \frac{\tilde{c}_S}{c_S} = \frac{\tilde{\Theta}_D}{\Theta_D}. \quad (26)$$

Для дальнейшего анализа уравнение (24) с учетом введенных обозначений (26), удобно записать в безразмерном виде

$$(\sigma^2 - 1)\sigma = \Lambda \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right), \quad (27)$$

где  $\tau \equiv T/\Theta_D$  — безразмерная температура. В (27) было учтено, что  $J = (k_D^4/8)\Phi(\sigma/\tau)$ , а функция  $\Phi(\sigma/\tau)$  определена в (8). В уравнение (27) входит единственный безразмерный параметр, содержащий характеристики системы:

$$\Lambda \equiv \frac{1}{12} \left( \frac{2\pi^2}{9} \right)^{1/3} \frac{\hbar\lambda}{M^{4/3} \rho^{2/3} c_s^3} = \lambda \frac{\Theta_D}{36\rho M c_s^4}, \quad (28)$$

$M$  — масса атома решетки. Оценки показывают, что этот параметр может быть порядка и меньше единицы. Поскольку предполагается, что  $\Lambda > 0$ , то всегда  $\sigma > 1$ . Переход к теории Дебая происходит при  $\Lambda = 0$  и  $\sigma = 1$ .

При нулевой температуре перенормировка скорости определяется уравнением

$$(\sigma_0^2 - 1)\sigma_0 = \Lambda. \quad (29)$$

При низких температурах  $\tau/\sigma \ll 1$ :

$$\sigma \approx \sigma_0 + \Lambda \frac{8\pi^4}{15(3\sigma_0^2 - 1)} \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4. \quad (30)$$

При высоких температурах  $\tau/\sigma \gg 1$  уравнение (27) сводится к биквадратному уравнению

$$(\sigma^2 - 1)\sigma^2 = \frac{8}{3}\Lambda\tau, \quad (31)$$

решение которого имеет вид

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \frac{32}{3}\Lambda\tau}}. \quad (32)$$

Здесь можно выделить два характерных температурных интервала. При наиболее вероятном случае малой величины постоянной фонон-фононного взаимодействия даже при высоких температурах возможно выполнение условия  $8\Lambda\tau/3 \ll 1$ . Тогда возникает линейная зависимость

$$\sigma \approx 1 + \frac{4}{3}\Lambda\tau. \quad (33)$$

При достаточно сильном фонон-фононном взаимодействии, когда  $8\Lambda\tau/3 \gg 1$ , получаем

$$\sigma \approx \left( \frac{8}{3}\Lambda \right)^{1/4} \tau^{1/4}. \quad (34)$$

Зависимости параметра  $\sigma$  от температуры представлены на рис. 1.

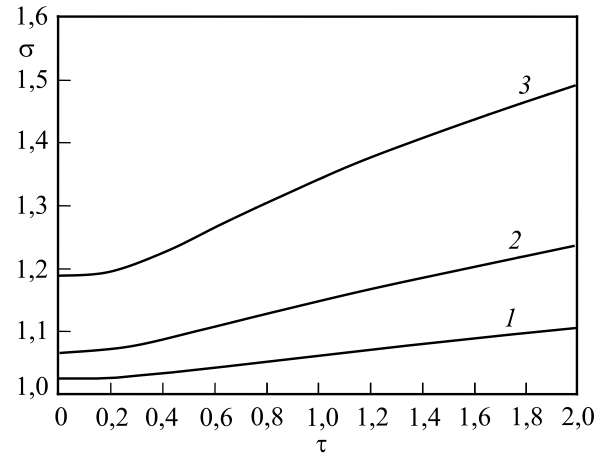


Рис. 1. Зависимости скорости самосогласованных фононов и самосогласованной энергии Дебая  $\sigma \equiv \tilde{c}_s/c_s = \tilde{\Theta}_D/\Theta_D$  от температуры  $\tau = T/\Theta_D$  при различной величине фонон-фононного взаимодействия  $\Lambda$ : 0,05 (1), 0,145 (2), 0,5 (3).

#### 4. Термодинамика газа самосогласованных фононов

Свободная энергия (16) может быть представлена в виде

$$\frac{F}{N\Theta_D} = \frac{9}{16} \frac{(1-\sigma^2)}{\sigma} \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{32} \frac{\Lambda}{\sigma^2} \Phi^2\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{8} \sigma + \tau \left[ 3 \ln(1 - e^{-\sigma/\tau}) - D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \right]. \quad (35)$$

В пренебрежении взаимодействием фононов при  $\Lambda = 0$  и  $\sigma = 1$  выражение (35), естественно, переходит в свободную энергию теории Дебая [9]. Энтропия дается формулой

$$S = -\frac{N}{3} \left[ 3 \ln(1 - e^{-\sigma/\tau}) - 4D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \right]. \quad (36)$$

Отметим, что выражение для энтропии может быть получено как из общей формулы для энтропии газа бозонов [9], так и с помощью термодинамического соотношения  $S = -(\partial F/\partial T)_V$ , причем при дифференцировании, в силу условия  $\partial F/\partial \tilde{c}_s = 0$ , параметр  $\sigma$  в (35) дифференцировать не следует. Энергия газа самосогласованных фононов  $E = F + TS$  имеет вид

$$\frac{E}{N\Theta_D} = \frac{9}{16} \frac{(1-\sigma^2)}{\sigma} \Phi\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{32} \frac{\Lambda}{\sigma^2} \Phi^2\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) + \frac{9}{8} \sigma + 3\tau D_3\left(\frac{\sigma}{\tau}\right). \quad (37)$$

Давление находится по формуле  $p = -(\partial F/\partial V)_T$ :

$$p = \frac{N}{V} \Theta_D \left[ \frac{9}{8} \sigma + 3\tau D_3 \left( \frac{\sigma}{\tau} \right) - \frac{9}{32} \frac{(\sigma^2 - 1)}{\sigma} \Phi \left( \frac{\sigma}{\tau} \right) \right] \Gamma_G + \frac{N}{V} \Theta_D \frac{9}{32} \frac{(\sigma^2 - 1)}{\sigma} \Phi \left( \frac{\sigma}{\tau} \right) \Gamma_\Lambda. \quad (38)$$

В (38) входят два параметра:

$$\Gamma_G = -\frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V}, \quad \Gamma_\Lambda = -\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial \ln V}. \quad (39)$$

Здесь  $\Gamma_G$  — параметр Грюнайзена,  $\Gamma_\Lambda$  — новый безразмерный параметр, описывающий вклад в давление эффектов фонов-фононного взаимодействия. Поскольку скорость звука  $c_S$  и постоянная фонов-фононного взаимодействия  $\lambda$  предполагаются не зависящими от температуры, то и коэффициенты (39) не зависят от температуры. Учет влияния фонов-фононного взаимодействия на тепловое расширение твердых тел требует специального рассмотрения.

### 5. Теплоемкость

Из выражения для энтропии (36) следует формула для теплоемкости  $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ :

$$C_V = 3N \left[ 4 \frac{\tau}{\sigma} D_3 \left( \frac{\sigma}{\tau} \right) - \frac{3}{e^{\sigma/\tau} - 1} \right] \left( \frac{\sigma}{\tau} - \frac{d\sigma}{d\tau} \right). \quad (40)$$

Входящую в (40) производную параметра  $\sigma$  по температуре можно найти из уравнения (27), так что:

$$\frac{\sigma}{\tau} \frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{\sigma}{\tau} \frac{1 - 3\sigma^2}{1 - 3\sigma^2 + \frac{8}{3} \frac{\Lambda}{\sigma} \left[ \frac{3}{e^{\sigma/\tau} - 1} - 4 \frac{\tau}{\sigma} D_3 \left( \frac{\sigma}{\tau} \right) \right]}. \quad (41)$$

При  $\sigma = 1$  формула (40), естественно, дает результаты теории Дебая. Как известно, в теории Дебая выполняется закон соответственных состояний, состоящий в том, что теплоемкость, а также другие термодинамические величины, являются функциями безразмерной температуры  $\tau = T/\Theta$  [9]. Учет фонов-фононного взаимодействия приводит к нарушению этого закона, и каждая конкретная фоновная система дополнительно характеризуется своим безразмерным параметром  $\Lambda$ . Температурные зависимости теплоемкости при некоторых значениях параметра  $\Lambda$  показаны на рис. 2.

Рассмотрим предельные случаи высоких и низких температур.

#### 5.1. Низкие температуры

При  $T = 0$  параметр  $\sigma = \sigma_0$ , перенормирующий скорость звука, определяется из уравнения (29). При низких температурах  $\sigma = \sigma_0 + \sigma'$ , причем полагаем  $\sigma'/\sigma_0 \ll 1$ . С учетом формул (7), (8) находим

$$\sigma' = \Lambda \frac{8\pi^4}{15(3\sigma_0^2 - 1)} \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4. \quad (42)$$

Тогда из (40) для теплоемкости получаем

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} N \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^3 \left[ 1 - \Lambda \frac{56\pi^4}{15\sigma_0(3\sigma_0^2 - 1)} \left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4 \right] \quad (43)$$

По сравнению с теорией Дебая в поведении теплоемкости наблюдаются два отличия. Во-первых, в силу того, что  $\sigma_0 > 1$ , уменьшился коэффициент при кубической зависимости и, во-вторых, наряду с кубической зависимостью появился член, пропорциональный  $\tau^7$ .

Часто энергию Дебая определяют по поведению теплоемкости при низких температурах [13], которая, согласно (43), имеет вид

$$\frac{C_V}{N} \approx \frac{12\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\tilde{\Theta}_{D0}} \right)^3. \quad (44)$$

Здесь  $\tilde{\Theta}_{D0} = \sigma_0 \Theta_D$ . Как видим, при измерениях низкотемпературной теплоемкости определяется самосогласованная энергия Дебая  $\tilde{\Theta}_{D0}$ , которая отличается от самосогласованной энергии  $\tilde{\Theta}_D = \sigma \Theta_D$  при конечных температурах.

Чтобы поведение теплоемкости подчинялось закону  $T^3$ , необходимо, чтобы второе слагаемое в (43) было много меньше первого, т.е. выполнялось условие

$$\left( \frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4 \ll \frac{15\sigma_0(3\sigma_0^2 - 1)}{56\pi^4 \Lambda}. \quad (45)$$

Если  $\Lambda$  мало, то  $\sigma_0 \approx 1$  и  $(T/\Theta_D)^4 \ll 5/4\pi^4 \Lambda$ . По измерениям отклонения теплоемкости от кубического закона при низких температурах может быть опреде-

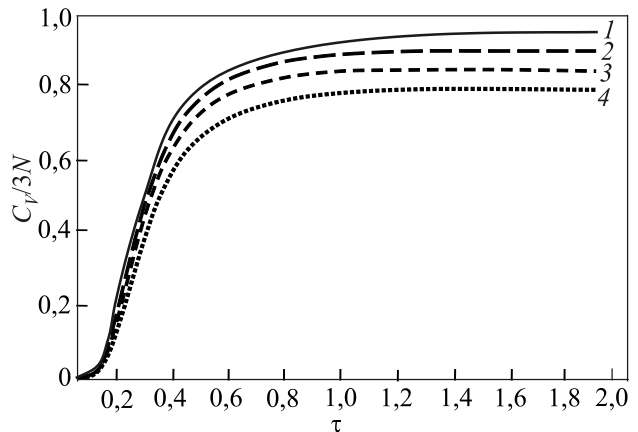


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости при различных величинах фонов-фононного взаимодействия: теория Дебая (1),  $\Lambda = 0,05$  (2),  $0,145$  (3),  $0,5$  (4).

лена безразмерная постоянная  $\Lambda$ . Заметим, что в обычной теории Дебая степенная поправка к кубическому слагаемому для низкотемпературной теплоемкости отсутствует и поправка имеет экспоненциальный характер:

$$C_V^D \approx 3N \left[ \frac{4\pi^4}{5} \tau^3 - \frac{3}{\tau} e^{-1/\tau} \right]. \quad (46)$$

Как видно из (45), с увеличением фонон-фононного взаимодействия температурная область, где справедлив закон  $\tau^3$ , сужается. Так, при  $\Lambda = 0,1$  закон  $\tau^3$  выполняется при  $\tau^4 \ll 0,6$ , а в случае  $\Lambda = 1$  — при  $\tau^4 \ll 0,03$ . Как известно, чтобы ход изменения теплоемкости был достаточно близок к закону  $\tau^3$ , обычно необходима область температур ниже  $\tau \approx 1/50$  [12]. Наличие степенной поправки к низкотемпературной теплоемкости, пропорциональной  $\tau^7$ , и зависимость температурного интервала, где справедлив закон  $\tau^3$ , от величины постоянной фонон-фононного взаимодействия, возможно, объясняют причину, по которой закон  $\tau^3$  наблюдается при более низких температурах, чем можно было бы ожидать. Обнаружение в низкотемпературных измерениях теплоемкости степенной поправки, пропорциональной  $T^7$ , подтверждало бы справедливость предлагаемой модели.

### 5.2. Высокие температуры

Рассмотрим случай высоких температур, таких что  $\tau \gg \sigma$ . Принимая во внимание (8), приходим из (27) к уравнению

$$\sigma^4 - \sigma^2 - \frac{8}{3} \Lambda \tau = 0. \quad (47)$$

Здесь возможны два случая. При малых  $\Lambda$  наряду с условием  $\tau \gg 1$  может быть выполнено условие  $8\Lambda\tau/3 \ll 1$ , так что на температуру имеется ограничение  $\sigma \ll \tau \ll 3/8\Lambda$ . Тогда в этом интервале температур  $\sigma \approx 1 + (4/3)\Lambda\tau$  и имеем линейное по температуре отклонение от закона Дюлонга–Пти

$$C_V \approx 3N \left( 1 - \frac{4}{3} \Lambda \tau \right). \quad (48)$$

Аналогичная зависимость вида  $C_V = 3N(1 - BT)$  в рамках совершенно иного подхода была получена в [14]. Согласно [14],  $B = 0,63a^6 / (z\varepsilon_{LJ}\sigma_{LJ}^6)$ , где  $\varepsilon_{LJ}, \sigma_{LJ}$  — параметры потенциала Леннард-Джонса,  $a$  — расстояние между ближайшими соседями,  $z$  — число ближайших соседей. Рассчитанные с помощью этой формулы величины безразмерной постоянной фонон-фононного взаимодействия для неона, аргона и криптона приведены в табл. 1. Для всех элементов  $z = 12$  и предполагалось, что  $a/\sigma_{LJ} = 1,1$  [14]. Вычис-

ленное значение  $B$  согласуется с известными экспериментальными данными для криптона [15]. Заметим, однако, что отношение  $a/\sigma_{LJ}$  должно расти с температурой [14], поэтому значения для  $B$  и  $\Lambda$  в табл. 1, скорее всего, несколько занижены.

Таблица 1. Безразмерный параметр фонон-фононного взаимодействия  $\Lambda$  для Ne, Ar, Kr

Параметр	Ne	Ar	Kr
$\varepsilon_{LJ}, \text{К}$	36	121	173
$\Theta_D, \text{К}$	75	92	72
$B, \text{К}^{-1}$	0,0026	0,0008	0,0005
$\Lambda$	0,145	0,05	0,03

При выполнении условий  $8\Lambda\tau/3 \gg 1$  или  $\tau \gg 3/8\Lambda$ , которые в области ниже температуры плавления могут выполняться для твердых тел с достаточно сильным фонон-фононным взаимодействием, из (47) следует

$$\sigma \approx \left( \frac{8\Lambda}{3} \right)^{1/4} \tau^{1/4}, \quad (49)$$

а теплоемкость выходит на постоянное значение

$$C_V \approx \frac{3}{4} \cdot 3N, \quad (50)$$

которое составляет 3/4 от значения, даваемого законом Дюлонга–Пти.

### 6. Температура плавления

Оценим температуру плавления кристалла в рассматриваемой модели. Согласно правилу Линдемана [10,11], температура плавления находится из условия

$$\frac{\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle}}{r_S} = x_m, \quad (51)$$

где  $V/N = 4\pi r_S^3/3$ , а  $x_m \approx 0,2-0,25$  — феноменологический параметр. Критерии плавления в классической и квантовой областях из микроскопического рассмотрения в рамках простой двухатомной модели получены в [16]. Расчет среднего от квадрата смещения (13) с учетом трех возможных поляризации дает

$$\langle \varphi^2 \rangle \equiv \frac{9}{4} \frac{\hbar^2}{M\Theta_D} \frac{1}{\sigma} \Psi \left( \frac{\sigma}{\tau} \right). \quad (52)$$

Функция  $\Psi(x)$  определена формулой (9). Таким образом, температура плавления  $T_m$ , согласно (51) и (52), находится из уравнения

$$\frac{9}{4} \frac{\hbar^2}{M\Theta_D r_S^2} \frac{1}{\sigma_m} \Psi \left( \frac{\sigma_m}{\tau_m} \right) = x_m^2. \quad (53)$$

Уравнение (53) следует решать совместно с уравнением (27) при температуре плавления

$$(\sigma_m^2 - 1)\sigma_m = \Lambda \Phi \left( \frac{\sigma_m}{\tau_m} \right), \quad (54)$$

где  $\tau_m = T_m / \Theta_D$ . Твердые тела по величине их температуры плавления можно разделить на две группы. Первая группа, к которой принадлежит большинство твердых тел, имеет температуру плавления выше температуры Дебая. Ко второй группе относятся некоторые твердые тела с температурой плавления ниже температуры Дебая. У таких твердых тел проявляются квантовые закономерности.

Рассмотрим оба случая, начав с высоких температур плавления  $\tau_m > 1$ . Пусть также фонов-фоновное взаимодействие столь мало, что при этом  $8\Lambda\tau_m/3 \ll 1$ . Тогда, с учетом того, что  $\sigma_m \approx 1 + 4\Lambda\tau_m/3$ , получаем

$$T_m = \frac{M\Theta_D^2 r_S^2}{9\hbar^2} x_m^2 \left( 1 + \Lambda \frac{8}{27} \frac{M\Theta_D r_S^2}{\hbar^2} x_m^2 \right). \quad (55)$$

Второе слагаемое в (55) дает поправку к формуле Линдемана [10], обусловленную фонов-фоновным взаимодействием. Эта формула может быть представлена в стандартной форме, если ввести эффективный параметр

$$x_m^2 \text{ eff} \equiv x_m^2 \left( 1 + \Lambda \frac{8}{27} \frac{M\Theta_D r_S^2}{\hbar^2} x_m^2 \right). \quad (56)$$

Отсюда видно, что параметр в формуле Линдемана не может быть универсальным, а должен несколько меняться для разных твердых тел в меру величины параметра фонов-фоновного взаимодействия, что и наблюдается в действительности.

В случае достаточно сильного фонов-фоновного взаимодействия, если выполнено условие  $8\Lambda\tau_m/3 \gg 1$ , из (53), (54) находим

$$T_m = \frac{8}{243} \Lambda \frac{M^2 \Theta_D^3}{\hbar^4} r_S^4 x_m^4. \quad (57)$$

Вопрос о возможности реализации такого случая в реальных телах требует отдельного анализа.

Перейдем к рассмотрению *низкотемпературного* случая  $\tau_m < 1$ . В этом пределе из (53) в главном приближении получаем

$$T_m = \sigma_m \Theta_D \sqrt{\frac{3}{2\pi^2}} \left[ \frac{4}{9} \frac{M\Theta_D r_S^2}{\hbar^2} \sigma_m x_m^2 - 1 \right]^{1/2}. \quad (58)$$

Решение уравнения (54) имеет вид  $\sigma_m \approx \sigma_0 + \sigma'$ , где  $\sigma_0$  — решение уравнения  $(\sigma_0^2 - 1)\sigma_0 = \Lambda$ , а зависящая от температуры поправка  $\sigma' \sim (\tau/\sigma_0)^4$  (42). При низких температурах эта поправка мала и в (58) можно положить  $\sigma_m \approx \sigma_0$ . Если в случае малых  $\Lambda$  положить к тому же  $\sigma_0 \approx 1$ , то в таком приближении формула (58) совпадает с результатом в обычной теории Дебая.

Для неона при выборе температуры Дебая, экстраполированной к нулевой температуре  $\Theta_D = 75$  К [12, стр. 229], из формулы (58) при  $x_m = 0,11$  следует близкое к экспериментальному значение температуры плавления  $T_m = 23,9$  К. При выборе средней температуры Дебая  $\Theta_D = 63$  К [13] при  $x_m = 0,13$  получаем температуру плавления  $T_m = 24,0$  К. Для аргона при температуре Дебая  $\Theta_D = 92$  К [7] и  $x_m = 0,12$  имеем  $T_m = 87,6$  К. При выборе средней температуры Дебая  $\Theta_D = 85$  К [13] при  $x_m = 0,13$  получаем  $T_m = 84,8$  К. Эти значения близки к экспериментальному значению  $T_m = 84$  К [7]. Следует заметить, что параметр  $x_m$  для таких веществ оказывается меньше, чем для веществ, плавящихся при  $T_m > \Theta_D$ .

## 7. Взаимодействие самосогласованных фононов

Приближенный учет фонов-фоновного взаимодействия в модели самосогласованного поля с гамильтонианом (11) привел к перенормировке скорости фононов и появлению ее зависимости от температуры. Неучтенное в этом приближении взаимодействие, которое содержится в корреляционном гамильтониане (12), описывает взаимодействие самосогласованных фононов. Хотя в данной работе не исследуются эффекты, связанные с этим взаимодействием, приведем вид гамильтониана взаимодействия, записанного в терминах операторов рождения и уничтожения самосогласованных фононов:

$$H_C \equiv H_{\text{ph-ph}} = \frac{\hbar^2 \lambda}{108\pi^2 \rho^2 \tilde{c}_S^2} J \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{\sqrt{kk'}} [\psi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}'} - \langle \psi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}'} \rangle] \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') +$$

$$+ \frac{\hbar^2 \lambda}{96\pi^2 \rho^2 \tilde{c}_S^2 V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \frac{(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2)(\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{k}_4)}{\sqrt{k_1 k_2 k_3 k_4}} [\psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2} \psi_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_4} - \langle \psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2} \psi_{\mathbf{k}_3} \psi_{\mathbf{k}_4} \rangle] \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4), \quad (59)$$

где введено обозначение  $\psi_{\mathbf{k}} = b_{\mathbf{k}} + b_{-\mathbf{k}}^\dagger$ , а также  $\Delta(\mathbf{k}) = 1$ , если  $\mathbf{k} = 0$ , и  $\Delta(\mathbf{k}) = 0$ , если  $\mathbf{k} \neq 0$ . Вклад фонов-фоновного взаимодействия самосогласованных

фононов (59) в термодинамику системы может быть учтен по теории возмущений с использованием диаграммной техники [7]. На основе гамильтониана фо-



нон-фононного взаимодействия (59) может быть построена кинетика самосогласованных фононов [17,18]. Заметим, что учет кубических по градиентам вектора деформации слагаемых в гамильтониане взаимодействия  $H_I$  приведет к появлению в фонон-фононном гамильтониане (59) слагаемых, описывающих трехфононные процессы.

## 8. Заключение

Метод самосогласованного поля в рамках скалярной модели кристалла применен для описания фононов в твердом теле. Учет фонон-фононного взаимодействия в приближении самосогласованного поля приводит к появлению зависимости скорости таких фононов от температуры. Введенные в предлагаемом подходе фононы могут быть названы «самосогласованными» или «одетыми», в отличие от «голых» фононов теории Дебая. Построена термодинамика системы «самосогласованных» фононов. Вычислена фононная теплоемкость и показано, что при низких температурах к зависимости  $T^3$  имеется степенная поправка, пропорциональная  $T^7$ . Это, по-видимому, позволяет объяснить, почему закон  $T^3$  для теплоемкости наблюдается только при довольно низких температурах. Наблюдение в эксперименте, наряду с кубической, зависимости  $T^7$  в низкотемпературной теплоемкости может быть критерием правильности предложенной теории.

При высоких температурах предсказывается отклонение от закона Дюлонга–Пти, пропорциональное  $T$ , что наблюдается в эксперименте. Рассмотрено влияние фонон-фононного взаимодействия на температуру плавления.

Поскольку в данной работе вводится представление о различных типах квазичастиц-фононов, а именно «голых» (или «дебаевских») и «одетых» (или «самосогласованных»), сделаем общее замечание о квазичастичном описании многочастичных систем. Представление о квазичастицах является по своей сути приближенным, поскольку если бы была возможность точно решить многочастичную задачу, то необходимость во введении понятия о квазичастицах не возникла бы. Однако, поскольку многочастичная задача заведомо точно решена быть не может, представление о квазичастицах, несомненно, носит фундаментальный характер, хотя само введение квазичастиц для той или иной системы неоднозначно. Может быть задан вопрос: «Какие из различным образом определенных квазичастиц являются наиболее “реальными”?» Очевидно, что такими наиболее «реальными» следует считать те квазичастицы, которые максимально хорошо описывают данную систему в модели идеального газа этих квазичастиц. Модель самосогласованного поля строится таким образом, что квадратичный гамильтониан модели выбирается наиболее близким к точному гамильтониану системы [5–7], сле-

довательно, квазичастицы, возникающие в рамках такой модели, максимально хорошо описывают данную систему. Для дальнейшего улучшения описания следует учитывать взаимодействие квазичастиц. Сделанное замечание полностью относится к «самосогласованным» фононам, с помощью которых, как было показано, удается описывать более тонкие эффекты, чем с помощью фононов в дебаевском приближении.

1. А. Einstein, *Ann. Phys.* **22**, 180, 800 (1906); *ibid* **35**, 679 (1911).
2. P. Debye, *Ann. Phys.* **39**, 789 (1912).
3. M. Born and Th. von Karman, *Zs. Phys.* **13**, 297 (1912); *ibid* **14**, 15 (1913).
4. А.М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Наука, Москва (1972).
5. Ю.М. Полуэктов, *УФЖ* **50**, 1303 (2005) [*arXiv.org cond-mat arXiv: 1303.4913*].
6. Ю.М. Полуэктов, *ФНТ* **28**, 604 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 429 (2002)].
7. Ю.М. Полуэктов, *УФЖ* **52**, 578 (2007) [*arXiv.org cond-mat arXiv: 1306.2103*].
8. Ю.М. Полуэктов, *Известия вузов. Физика* **47**, 74 (2004); там же **52**, 30 (2009).
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика, Часть I*, Наука, Москва (1976).
10. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1966).
11. Дж. Рейсленд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975).
12. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
13. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Том 2, Мир, Москва (1979).
14. И.П. Базаров, *Статистическая теория кристаллического состояния*, Изд-во Моск. ун-та (1972).
15. К. Clusius, *Zeit. Phys. Chem. B* **31**, 459 (1936).
16. Ю.М. Полуэктов, *ФНТ* **34**, 459 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 368 (2008)].
17. Дж. Займан, *Электроны и фононы*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
18. В.Л. Гуревич. *Кинетика фононных систем*, Наука, Москва (1980).

## Self-consistent description of a system of interacting phonons

Yu.M. Poluektov

A method of self-consistent description of a phonon system, which generalizes the Debye model to account for the phonon–phonon interaction, has been proposed. The notion of “self-consistent” phonons is introduced, whose speed depends on temperature and is determined by solving a nonlinear equation. The Debye energy is also a function of temperature within

this approach. The thermodynamics of a gas of “self-consistent” phonons is built. It is shown, that at low temperatures there exists an additional term to the cubic-law temperature dependence of the specific heat, which is proportional to the seventh power of temperature. This apparently explains why the cubic law for the specific heat is observed only at rather low temperatures. At high temperatures the theory predicts a linear in temperature deviation from the Dulong–Petit law, which is observed experimentally. A modification

of the melting criterion due to accounting for the phonon–phonon interaction is considered.

PACS: **63.20.–e** Phonons in crystal lattices;  
63.20.Ry Anharmonic lattice modes;  
05.30.Jp Boson systems.

Keywords: phonon, specific heat, phonon–phonon interaction, Debye energy, melting, quasiparticle.