

# Теория колебаний решеток из «первых принципов»

Как и молекула, кристалл рассматривается как система из ядер и электронов:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi; \quad \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}; \quad \hat{V} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i<j)}}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}}; \quad N \sim 10^{23}$$

В адиабатическом приближении:

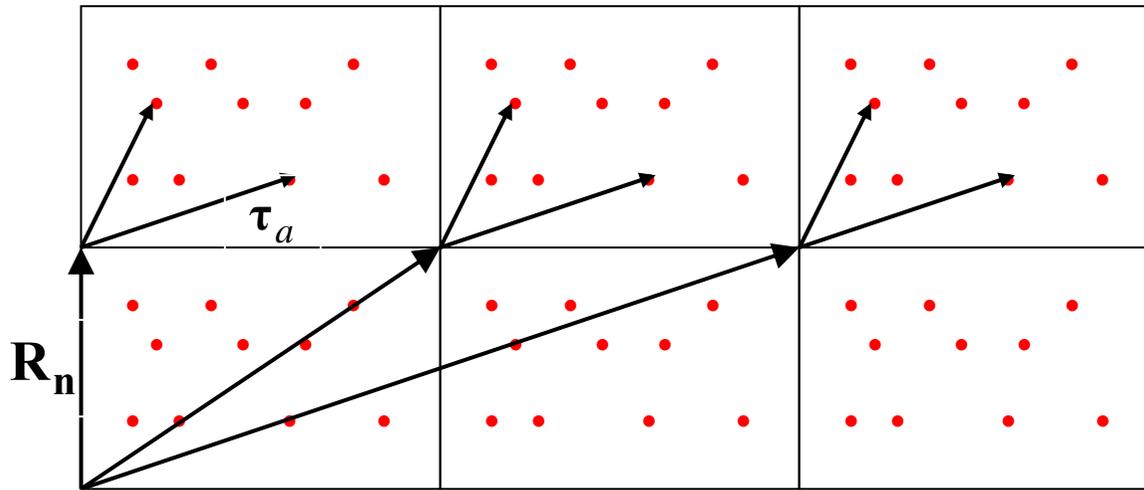
$$\Psi(r, R) \simeq \Phi_e(r, R) \cdot X_n(R),$$

$$\left[ \hat{T}_e + \hat{V} \right] \Phi_e(r, R) = E_e(R) \Phi_e(r, R)$$

$$\left[ \hat{T}_n + E_e(R) \right] X_n(R) = E X_n(R)$$

Равновесное положение атомов:  $\min E_e(R) \Rightarrow R_{\min} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$

## Модель бесконечного идеального кристалла:



$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_s(\mathbf{n}) = \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_s$$

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c},$$

$$n_{1,2,3} \in \mathbb{Z}$$

$\mathbf{R}_n$  – радиус-вектор  $\mathbf{n}$ -й ячейки,  $\boldsymbol{\tau}_s$  – радиус-вектор  $s$ -го атома в  $\mathbf{n}$ -й ячейке

Рассмотрим произвольные смещения атомов из равновесных положений:

$$\mathbf{r}_s(\mathbf{n}) \mapsto \mathbf{r}_s(\mathbf{n}) + \mathbf{u}_s(\mathbf{n}),$$

$$E_e(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = E_e(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{n}s} \mathbf{B}_s(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{u}_s(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \\ s, t; \\ \alpha, \beta}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') u_s^\alpha(\mathbf{n}) u_t^\beta(\mathbf{n}') + \dots$$

$$(\alpha, \beta = x, y, z)$$

## Гармоническое приближение для потенциальной поверхности:

$$E_e(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = E_e(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{n}s} \mathbf{B}_s(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{u}_s(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \\ s, t \\ \alpha, \beta}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') u_s^\alpha(\mathbf{n}) u_t^\beta(\mathbf{n}')$$

$$\mathbf{B}_s(\mathbf{n}) = \partial E_e / \partial \mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = -\mathbf{F}_s(\mathbf{n}) - \text{(минус) гельман-фейнмановская сила}$$

Если  $\mathbf{r}_s(\mathbf{n})$  – равновесные положения, то все силы скомпенсированы  $\Rightarrow$   
линейных по смещениям членов нет  $\Rightarrow$

$$E_e(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = E_e(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}' \\ s, t \\ \alpha, \beta}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') u_s^\alpha(\mathbf{n}) u_t^\beta(\mathbf{n}')$$

$$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \partial^2 E_e / \partial u_s^\alpha(\mathbf{n}) \partial u_t^\beta(\mathbf{n}')$$

– матрица силовых постоянных, она же – гессиан потенциальной поверхности.

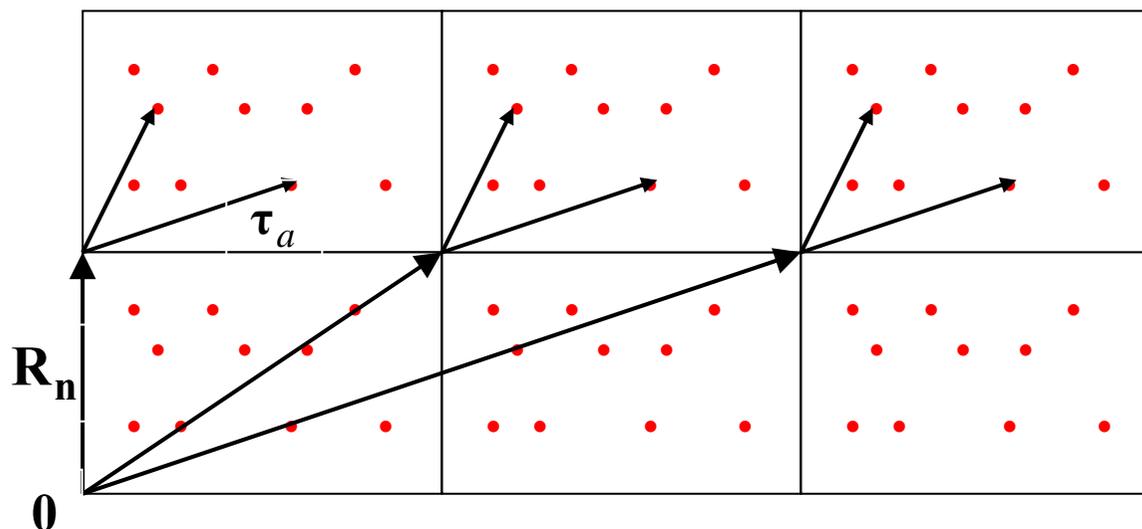
В рамках модели идеального бесконечного кристалла как сама потенциальная поверхность, так и ее гессииан обладают *трансляционной симметрией решетки*:

$$E_e(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = E_e(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c}, \quad m_{1,2,3} \in \mathbb{Z}$$

$$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} + \mathbf{m}, \mathbf{n}' + \mathbf{m}) = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{n}'), \quad \forall \mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3), \quad m_{1,2,3} \in \mathbb{Z}$$

Из последнего тождества следует, что:  $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}')$

В частности, если какую-либо ячейку условно принять за начало отсчета ( $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ ), то последнюю запись можно переписать также в виде:  $C_{st}^{\alpha\beta} = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n})$



**Наложим на смещения периодические граничные условия Борна–Кармана:**

$$\mathbf{u}_s(n_1 + N_1; n_2; n_3) = \mathbf{u}_s(n_1; n_2 + N_2; n_3) = \mathbf{u}_s(n_1; n_2; n_3 + N_3) = \mathbf{u}_s(n_1; n_2; n_3)$$

Это отвечает переходу от модели бесконечного кристалла к *модели суперъячейки*, состоящей из  $N_1 \times N_2 \times N_3$  элементарных ячеек (и периодически повторяющейся в пространстве).

В этой модели трансляции, переводящие одну элементарную ячейку в другую, образуют конечную трансляционную группу симметрии, содержащую  $N = N_1 \times N_2 \times N_3$  элементов. Эта группа является прямым произведением трех циклических групп, образованные циклическими трансляциями вдоль соответствующих кристаллографических осей:

$$\mathbb{C}_{N_1} \otimes \mathbb{C}_{N_2} \otimes \mathbb{C}_{N_3}$$

Циклическая группа  $\mathbb{C}_N$  имеет порядок  $N$  и имеет  $N$  одномерных неприводимых представлений с характерами:

$$\chi_m(n) = \exp(2\pi i m n / N),$$

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm(N-1)/2 \quad (N = 2p+1) \quad ,$$

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm(N/2-1), N/2 \quad (N = 2p)$$

Для удобства можно переписать их по-другому, вводя векторы трансляций

$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$  и волновые векторы  $\mathbf{k}$ , разложенные по базису *обратной*

*решетки*:

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{a}^* + k_2 \mathbf{b}^* + k_3 \mathbf{c}^*$$

с компонентами:

$$k_\alpha = 2\pi m_\alpha / N_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (\text{безразмерными!})$$

В этих обозначениях характеры циклических групп будут иметь вид:

$$\chi_{k\alpha}(n_\alpha) = \exp(ik_\alpha n_\alpha), \quad \alpha = 1, 2, 3$$

При прямом перемножении указанных трех циклических групп возникнет ровно  $N = N_1 \times N_2 \times N_3$  неприводимых представления «трехмерной» трансляционной группы  $\mathbb{C}_{N_1} \otimes \mathbb{C}_{N_2} \otimes \mathbb{C}_{N_3}$  с характерами, равными произведению характеров соответствующих представлений «одномерных» подгрупп:

$$\begin{aligned} \chi_{k_1}(n_1) \chi_{k_2}(n_2) \chi_{k_3}(n_3) &= \exp(-ik_1 n_1) \exp(-ik_2 n_2) \exp(-ik_3 n_3) = \\ \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) &= \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n) \end{aligned}$$

*(в прошлый раз мы подробно обсуждали, какую роль здесь играет разложение волнового вектора по базису обратной решетки)*

## Переход к симметризованным смещениям:

$$\xi_s^\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}) u_s^\alpha(\mathbf{n}) \quad (\text{S})$$

Нетрудно узнать здесь действие проектора на неприводимое представление  $\mathbf{k}$  на смещения  $s$ -го атома в какой-нибудь элементарной ячейке, например, «нулевой»:

$$\hat{P}_{\Gamma_{\mathbf{k}}} u_s^\alpha(\mathbf{0}) = \frac{\dim \Gamma_{\mathbf{k}}}{N} \sum_{g \in G} \chi_{\Gamma_{\mathbf{k}}}^*(g) \hat{T}_g u_s^\alpha(\mathbf{0}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}) u_s^\alpha(-\mathbf{n})$$

Отличие двух записей состоит ровно в двух технических деталях:

- Выбор нормировочного множителя;
- Суммирование по  $(-\mathbf{n})$  вместо  $(\mathbf{n})$  – равносильно суммированию по  $g^{-1} \in G$

**Замечание:** Соотношение (S) известно также как формула *дискретного преобразования Фурье*, поэтому  $\xi_s^\alpha(\mathbf{k})$  иногда называют *фурье-компонентами* смещений  $u_s^\alpha$ .

В гармоническом приближении:

$$E_e(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = E_e(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \\ s, t; \\ \alpha, \beta}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_s^\alpha(\mathbf{n}) u_t^\beta(\mathbf{n}')$$

сила, действующая на  $s$ -ый атом в  $\mathbf{n}$ -ой элементарной ячейке:

$$F_s^\alpha(\mathbf{n}) = -\partial E_e(\mathbf{r} + \mathbf{u}) / \partial u_s^\alpha(\mathbf{n}) = - \sum_{\mathbf{n}', t, \beta} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_t^\beta(\mathbf{n}')$$

Отсюда получаем уравнение Ньютона для смещения  $s$ -го атома в  $\mathbf{n}$ -ой ячейке по координате  $\alpha$ :

$$M_s \ddot{u}_s^\alpha(\mathbf{n}) = - \sum_{\mathbf{n}', t, \beta} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_t^\beta(\mathbf{n}')$$

В симметризованных координатах это уравнение можно преобразовать к виду:

$$M_s \ddot{\xi}_s^\alpha(\mathbf{k}) = - \sum_{t,\beta} \left[ \sum_{\mathbf{n}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{n}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\mathbf{n}}) \right] \xi_t^\beta(\mathbf{k}) = - \sum_{t,\beta} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \xi_t^\beta(\mathbf{k})$$

Здесь введена матрица гессiana в обратной решетке. Мы видим, что *в симметризованных координатах уравнения колебаний суперъячейки распадаются на независимые подсистемы для разных волновых векторов.*

Теперь можно перейти к масс-взвешенным симметризованным смещениям:

$$\xi_s^\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \eta_s^\alpha(\mathbf{k})$$

Уравнения колебаний примут вид:

$$\ddot{\eta}_s^\alpha(\mathbf{k}) = - \sum_{t,\beta} \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \eta_t^\beta(\mathbf{k}) = - \sum_{t,\beta} D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \eta_t^\beta(\mathbf{k})$$

Матрица  $D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  называется динамической матрицей. Подставляя решение системы в виде монохроматического колебания, где  $\tau$  – время:

$$\eta_t^\beta(\mathbf{k}) = l_t^\beta(\mathbf{k}) e^{i\omega(\mathbf{k})\tau},$$

получаем задачу на собственные векторы и собственные значения динамической матрицы:

$$\sum_{t,\beta} D_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \tilde{l}_t^\beta(\mathbf{k}) = \omega^2(\mathbf{k}) \tilde{l}_s^\alpha(\mathbf{k})$$

Различные собственные значения этой задачи (размерности  $3 \cdot N_{\text{at}}$ , где  $N_{\text{at}}$  – число атомов в элементарной ячейке) дают нам в ответе ровно  $3 \cdot N_{\text{at}}$  ветвей закона дисперсии частот:  $\omega_1(\mathbf{k}), \omega_2(\mathbf{k}), \dots, \omega_{3N_{\text{at}}}(\mathbf{k})$ :

- 3 акустические ветви;
- $3 \cdot N_{\text{at}} - 3$  оптические ветви.

# Пример: колебания простой одноатомной кубической решетки

Первая зона Бриллюэна (элементарная ячейка в обратной решетке):

