5 Phonon フォノン

5.1 格子と Einstein model

今までは、電子の自由度のみを扱っていて、格子については周期ポテンシャルを与えるものとしてのみ扱っていた。そこでここでは格子（原子核の位置）の自由度を扱うことにしよう。

これまで、電子にとって格子が止まっていると考えていたのには理由がある。原子核の質量 M は電子の質量 m にくらべて大きいので、原子核の運動エネルギー $P^2/2M$ はクーロンエネルギーに比べて非常に小さいといえる。これは電子の場合のちょうど逆の場合である。電子の場合には、運動エネルギー（フェルミエネルギーで eV のオーダー）と、クーロンエネルギーは同じ程度の大きさであった。

もう 1 つの電子との違いは、結晶格子を組んでいるという事実である。高温では固体は溶けて、液体や気体となる。つまり、ここで扱う固体の状態は低温で「相転移」が起こった後の状態を扱うことになっている。このことも自由電子の描像が成り立つような電子系とは異なっている。

この場合の相転移は、並進対称性が破れたものである。高温の液体や気体では並進対称性が保たれている。しかし低温で固体になった状態は、並進対称性が自発的に破れ、結晶格子を組んでいるというわけである（統計力学 II の講義を参照）

原子核の座標を $\{\boldsymbol{R}_j\}$ と書こう。この座標が満たすシュレーディンガー方程式は書き下すことができるが、これを電子を含めて全部一遍に解くことはできない。そこで「断熱近似」というものを考える。これは、まず原子核の位置が固定されているとして、電子系について（周期ポテンシャル中の運動として）シュレーディンガー方程式を解く。この結果、電子の密度分布が得られる。ある 1 つの原子核は、この電子の密度分布が作るクーロンポテンシャルと、他の原子核が作るクーロンポテンシャルの両方を感じることにする。これが断熱近似である。

こうして 1 つの原子核が感じるポテンシャルが求められるが、この近似によっても第一原理的にポテンシャルを正確に決定することは難しい（最近のコンピュータでは徐々に可能になりつつある)。そこで、ポテンシャルの形も現象論的に近似することにする。

最も簡単な近似が、各原子が調和振動子として振動するというモデルである。つまり、$\boldsymbol{R}_j$ の原子核は、平衡位置 $\boldsymbol{R}_j^0$ を中心としたポテンシャル

$$V(\boldsymbol{R}_j) = \frac{K}{2}(\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_j^0)^2 \tag{1}$$

を感じるとするのである。ここで K はバネ定数に対応する。

以降、$\boldsymbol{R}_j^0$ は定数なので、新しい変数 $\boldsymbol{u}_j = \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_j^0$ を用いてシュレーディンガー方程式を書くことにする。このモデルではハミルトニアンは

$$H = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{u}_j}\right)^2 + \sum_j \frac{K}{2}\boldsymbol{u}_j^2 \tag{2}$$

となる。このハミルトニアンは独立した調和振動子のハミルトニアンなので、各原子核のエネルギー固有状態が $\hbar\omega(n_j + 1/2)$ であるとすれば、全エネルギーは $\sum_j \hbar\omega(n_j + 1/2)$ となる。基底状態のエネルギーは $hbar\omega N/2$ であり、励起状態には有限のエネルギーギャップ $\hbar\omega$ がある。

しかし、この Einstein モデルは、実験と合わないことが分かっている。上記の結果だと、この格子振動による比熱は有限温度で

$$e^{-\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T} \tag{3}$$

という温度依存性を持つことになる。実験的には格子比熱が T^3 に比例するので、一致しない。

5.2 Debye model

前節の Einstein model は比熱が実験と異なるということ以外にも、格子振動が伝播しない、という問題点がある。これらを解決するのが Debye model である。振動・波動で習うように、原子核と原子核の間がバネで結ばれているようなモデルを考える。つまりハミルトニアンとして

$$H = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{u}_j}\right)^2 + \sum_{(i,j)} \frac{K}{2}(\boldsymbol{u}_j - \boldsymbol{u}_i)^2 \tag{4}$$

を考える。元の座標 $\boldsymbol{R}_j$ を用いて書くと

$$\boldsymbol{u}_j - \boldsymbol{u}_i = \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_i - (\boldsymbol{R}_j^0 - \boldsymbol{R}_i^0) \tag{5}$$

なので、$\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_i$ が $\boldsymbol{R}_j^0 - \boldsymbol{R}_i^0$ と等しくなるときにエネルギーが最小になるようなポテンシャルである。

まず、このモデルを 1 次元の場合に古典力学で解いてみよう。（振動・波動の問題である）$\boldsymbol{u}_j$ に対する力は、ポテンシャルエネルギーを $\boldsymbol{u}_j$ で偏微分して $-K(2\boldsymbol{u}_j - \boldsymbol{u}_{j+1} - \boldsymbol{u}_{j-1})$ であるから、運動方程式は

$$M\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{u}_j = -K(2\boldsymbol{u}_j - \boldsymbol{u}_{j+1} - \boldsymbol{u}_{j-1}) \tag{6}$$

である。さらに簡単のために、ベクトル $\boldsymbol{u}_j$ も 1 つの成分だけを考えることにする。いつもの方法で

$$u_j = Ae^{ikaj - i\omega t} \qquad a \text{ は格子間隔で、} aj \text{ は j 番目の位置座標をあらわす。} \tag{7}$$

と置いて、運動方程式に代入すれば

$$\omega^2 = \frac{K}{M}(2 - 2\cos ka) = \frac{4K}{M}\sin^2\frac{ka}{2} \tag{8}$$

つまり

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right| \tag{9}$$

が得られる。

さらに周期境界条件 $u_{j+N} = u_j$ を科すと、波数 k の満たすべき条件が $kNa = 2\pi n$ となるので、整数 n を用いて

$$k = \frac{2\pi n}{Na} \tag{10}$$

となる。また、波数 k を逆格子ベクトル K だけ増やしたものを考えると、$Ka = 2\pi$ の整数倍ということから、

$$u_j = Ae^{i(k+K)aj - i\omega t} = Ae^{ikaj - i\omega t} = u_j \tag{11}$$

となることが分かる。つまり、意味のある波数は、電子系について用いていた第 1Brillouine zone の中の k だけであることが分かる。つまり、固体中では、電子の波動関数に関しても、格子振動についても同じ Brillouine zone になる。Brillouine zone の中に取りうる波数 k は、上の式の n が $n = -N/2 + 1$ から $n = N/2$ の N 個であることもわかる。

【演習問題】格子振動の場合には、Brillouine zone の中に 1 本の振動数 ω だけしかない。これに対して、電子の場合には、バンドとして $n = 1, 2, 3, \cdot$ というように、無限個のエネルギー固有値が存在した。この違いはなぜか？格子振動の自由度と電子の場合の自由度を比べて理由を考えよ。

分散関係 ω において、波数 k を 0 にした極限で $\omega = 0$ となる。これはいわゆる Goldstone モードである。つまり、今格子系は自発的に対称性が破れた状態となっている。このような場合、Goldstone モードが存在することが知られている。つまり、系を一様によこにずらす運動をあらわしているのが

$k=0$ の「振動」モードであり、このような運動を励起するために、エネルギーが必要ないということを意味している。

またとくに k が小さいとき、分散関係は k に比例している。今の場合

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right| \sim \omega = \sqrt{\frac{K}{M}}|ka| \tag{12}$$

である。このように波数 k に比例する振動モードは、結晶中の音波をあらわしている。

5.3 音響フォノンと光学フォノン

NaCl のように、単位格子の中に質量 M_A と M_B の 2 種類の原子核がある場合を考えてみよう。（電子の場合には 1 種類の電子（スピンを除く）しかなかったので、このような自由度はなかった）今、簡単のためにバネ定数は共通とする。

さらに簡単のために、1 次元の場合を考え、1 種類の原子核の変位を u_j、もう 1 種類の原子核の変位を v_j と書くことにする。u_j の原子核の位置は $x=2ja$ とし、v_j の原子核の位置は $x=(2j+1)a$ とする。弾性エネルギーを

$$\sum_j\left[\frac{K}{2}(u_j-v_j)^2+\frac{K}{2}(u_{j+1}-v_j)^2\right] \tag{13}$$

とすると運動方程式は

$$\begin{aligned} M_A\frac{d^2}{dt^2}u_j &= -K(2u_j-v_j-v_{j-1}) \\ M_B\frac{d^2}{dt^2}v_j &= -K(2v_j-u_j-u_{j+1}) \end{aligned} \tag{14}$$

となる。

これを再び

$$u_j = Ae^{ika(2j)-i\omega t}, \qquad v_j = Be^{ika(2j+1)-i\omega t} \tag{15}$$

と置いて、運動方程式に代入すれば

$$\begin{aligned} M_A\omega^2 A &= K(2A-2B\cos ka) \\ M_B\omega^2 B &= K(2B-2A\cos ka) \end{aligned} \tag{16}$$

という連立方程式となる。ゼロでない A,B の解を得るためには行列で書いて、行列式

$$\begin{vmatrix} M_A\omega^2-2K & 2K\cos ka \\ 2K\cos ka & M_B\omega^2-2K \end{vmatrix} \tag{17}$$

がゼロとなればよい。これを解くと固有振動数として

$$\omega^2 = \frac{K}{M_AM_B}\left(M_A+M_B\pm\sqrt{(M_A+M_B)^2-4M_AM_B\sin^2 ka}\right) \tag{18}$$

が得られる。（注意：今、単位格子は $2a$ の長さがあるので、Brillouine zone は $-\pi/2a<k\leq\pi/2a$ である。）

この分散関係を図示すると図のようになる。とくに $k\to 0$ のところでは、$\omega=0$ になる分散と、

$$\omega \to 2K\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right) \tag{19}$$

の 2 つがあることがわかる。

前者は前節の音波に相当するもので、M_A の原子核と M_B の原子核が同じ方向に（同じ位相で）振動するモードである。これを音響モード（accourstic mode) という。後者は、M_A の原子核と M_B の原子核が逆位相で振動するモードである。もし M_A の原子核と M_B の原子核が NaCl のように逆の電荷をもっている場合には、光（つまり振動する電磁場）によって励起される振動モードと言えるので、光学モード (optical mode) という。後の節で見るように、量子化された場合、それぞれ音響フォノン、光学フォノンと呼ばれるようになる。

5.4 格子振動の量子論：フォノン

原子核の変位 $\boldsymbol{u}_j = \boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_j^0$ を変数とするシュレーディンガー方程式を解けば、格子振動の量子論となる。これを考えてみよう。簡単のために、1 次元の Debye モデルで考え、さらにベクトル $\boldsymbol{u}_j$ のうちの 1 成分（たとえば x 成分だけ）を考えることにして、u_j に関するシュレーディンガー方程式を考える。(後で、 3 成分にしたり、3 次元のモデルにするのは複雑であるが、直截的である）

ハミルトニアンは

$$H = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial}{\partial u_j}\right)^2 + \sum_j \frac{K}{2}(u_{j+1}-u_j)^2 \tag{20}$$

となり、これに対する原子核の波動関数 $\Psi(u_1, u_2, \cdots, u_N)$ を求めたい。

このためには、通常の方法としてフーリエ変換が便利である。今の場合、変位 u_j から波数空間（k 空間）に変数変換で移ることができて、

$$\begin{aligned} u_j &= \tfrac{1}{\sqrt{N}} \textstyle\sum_k e^{ikR_j^0} u_k \\ u_k &= \tfrac{1}{\sqrt{N}} \textstyle\sum_k e^{-ikR_j^0} u_j \end{aligned} \tag{21}$$

とすればよい。ここで R_j^0 は原子核の平衡位置であり、波数 k は Brillouine zone の中の N 個の点である。この変数 u_k に関する波動関数 $\Psi(u_{k_1}, u_{k_2}, \cdots, u_{k_N})$ を求めればよい。

もともと変位 u_j は実数であったから、$u_j = u_j^*$ である。このため新しい変数 u_k には制限があって、

$$u_{-k}^* = u_k \tag{22}$$

でなければならない。したがって、$k<0$ の u_k は $u_k(k>0)$ を用いて表すことができるので、独立な自由度として、$k>0$ の $\mathrm{Re}u_k$ と $\mathrm{Im}u_k$ を用いることにする。

少し計算はややこしいが、ハミルトニアンを書き換えると

$$\begin{aligned} H &= -\sum_{k>0}\frac{\hbar^2}{2M}\left[\left(\frac{\partial}{\partial \mathrm{Re}u_k}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \mathrm{Im}u_k}\right)^2\right] + \sum_{k>0} 2K\sin^2\frac{ka}{2}\left[(\mathrm{Re}u_k)^2 + (\mathrm{Im}u_k)^2\right] \\ &= \sum_{k>0}\left[\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial}{\partial \mathrm{Re}u_k}\right)^2 + \frac{M}{2}\omega_k^2(\mathrm{Re}u_k)^2\right] + \sum_{k>0}\left[\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial}{\partial \mathrm{Im}u_k}\right)^2 + \frac{M}{2}\omega_k^2(\mathrm{Im}u_k)^2\right] \end{aligned} \tag{23}$$

となることが示される。結局、$\mathrm{Re}u_k$ と $\mathrm{Im}u_k$ に関するシュレーディンガー方程式は分離され、2 つの調和振動子のハミルトニアンとなることがわかる。また得られる ω_k は前の節と同じものである。

こうして量子化された格子振動をフォノン（phonon）と呼ぶ。エネルギーは調和振動子の時の $\hbar\omega_k(n_k+1/2)$ である。n_k が存在するフォノンの数を表す。n_k は任意の整数なので、フォノンはいくらでも励起することができ、ボース粒子であることを意味している。さらに、フォノン数に制限はないので、化学ポテンシャルをつける必要はなく、有限温度では $\mu=0$ のボース分布

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k}-1} \tag{24}$$

に従って分布する。

このように固体中では、なんらかの秩序が形成されたときに、そこからの励起として各種のボース粒子が決定できる。今の場合は並進対称性が破れる相転移（固体への相転移）に伴って、フォノンが作られたのであるが、たとえばスピンの空間回転対称性が破れる相転移（磁気転移）に伴って、マグノンというものも考えられる。これは音波ではなく、スピン波というものが量子化されたものである。同じように、誘電分極した場合にはポラリトンというものも考えられる。

5.5 格子比熱

ここでは 1 つの応用として格子比熱を計算しよう。全エネルギーは

$$E = \sum_{k>0} 2\hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) = \sum_k \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right) \tag{25}$$

である。（上の式では $k > 0$ の領域で Re と Im の 2 つの自由度があることになっていたが、ここでは、2 つの自由度の代わりにすべての波数 k の和とした。）$1/2$ の項はいわゆる零点振動のエネルギーである。これは波数 k の和を取ると発散してしまうが、エネルギーの原点の取り方の問題であるとして、以下では考えない。

まず高温の極限を調べると、$\beta = 1/k_\mathrm{B}T$ なので $\beta \to 0$ となる。このときボース分布関数は

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1} \sim \frac{1}{\beta\hbar\omega_k} \tag{26}$$

と近似できるので、全エネルギーは

$$E = \sum_k \frac{1}{\beta} = k_\mathrm{B}TN \tag{27}$$

となる。これは、古典統計力学でのエネルギー等分配則に対応する。今、各 k に対して調和振動子の 2 自由度があるので、全部で $2N$ の自由度がある。これらに各々 $\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T$ のエネルギーが分配されるので、全エネルギーが $k_\mathrm{B}TN$ となっていると解釈できる。この場合、比熱は $k_\mathrm{B}N$ である。

次に低温の極限を考える。この場合 $\beta \to \infty$ となるので、$k \sim 0$ 付近のフォノンだけがエネルギーに寄与するといえる。音響フォノンを考えて、音速 c として、$\omega_k = ck$ と近似し、さらに積分を $k \sim 0$ 付近だけとすると、

$$E = \sum_k \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{k_c} k^2 dk \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} \tag{28}$$

と書ける。ここで k_c は適当なカットオフである。この式で変数変換 $x = \beta\hbar ck$ を行うと

$$E = \frac{V(k_\mathrm{B}T)^4}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^{\beta\hbar ck_c} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \sim \frac{V(k_\mathrm{B}T)^4}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \tag{29}$$

積分は実行できて、

$$\frac{V(k_\mathrm{B}T)^4}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{V(k_\mathrm{B}T)^4}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{V(k_\mathrm{B}T)^4}{2\pi^2\hbar^3c^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{6}{n^4} \tag{30}$$

最後の和はゼータ関数で書けて

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \tag{31}$$

を用いると最終的に

$$E \sim \frac{\pi^2 V(k_\mathrm{B}T)^4}{30\hbar^3c^3} \tag{32}$$

このようにエネルギーは温度の 4 乗に比例することになる。その結果、比熱は T^3 に比例する。これが格子比熱である。

T^3 比熱の出どころを考えると、k 積分の次元によって温度依存性が変わることが分かる。たとえば 2 次元系なら

$$E = \sum_k \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} = \frac{L^2}{2\pi}\int_0^{k_c} kdk \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} \tag{33}$$

なので、結果として全エネルギーが T^3 に比例することになり、比熱は T^2 に比例する。

また、1 次元系ならば全エネルギーは T^2 に比例し、比熱は T に比例する。1 次元ではフェルミ粒子である電子比熱も T に比例するものを与えるし、ボース粒子であるフォノンも T に比例する比熱を与える。

5.6 フォノンの生成消滅演算子

上で見たように、格子振動は調和振動子の集まりとして扱えた。量子力学で習うように、調和振動子は生成消滅演算子で扱うと、簡単になる。これをフォノンについて行ってみよう。

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial u_{\boldsymbol{k}}} = P_{\boldsymbol{k}} \tag{34}$$

と書くと、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{2M}P_{-\boldsymbol{k}}P_{\boldsymbol{k}} + \frac{M}{2}\omega_{\boldsymbol{k}}^2 u_{-\boldsymbol{k}}u_{\boldsymbol{k}} \tag{35}$$

と書ける。交換関係は

$$[u_{\boldsymbol{k}}, P_{\boldsymbol{k}'}] = i\hbar\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \tag{36}$$

である。

ここから、新しい演算子

$$\begin{aligned} a_{\boldsymbol{k}} &= \sqrt{\frac{M\omega_{\boldsymbol{k}}}{2\hbar}}u_{\boldsymbol{k}} + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_{\boldsymbol{k}}}}P_{-\boldsymbol{k}} \\ a_{\boldsymbol{k}}^\dagger &= \sqrt{\frac{M\omega_{\boldsymbol{k}}}{2\hbar}}u_{-\boldsymbol{k}} - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_{\boldsymbol{k}}}}P_{\boldsymbol{k}} \qquad (\text{ただし } k > 0) \end{aligned} \tag{37}$$

を定義する。交換関係は

$$[a_{\boldsymbol{k}}, a_{\boldsymbol{k}'}^\dagger] = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}, \qquad [a_{\boldsymbol{k}}, a_{\boldsymbol{k}'}] = [a_{\boldsymbol{k}}^\dagger, a_{\boldsymbol{k}'}^\dagger] = 0 \tag{38}$$

である。

逆変換は

$$\begin{aligned} u_{\boldsymbol{k}} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\boldsymbol{k}}}}\left(a_{\boldsymbol{k}} + a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger\right) \\ P_{\boldsymbol{k}} &= -i\sqrt{\frac{\hbar M\omega_{\boldsymbol{k}}}{2}}\left(a_{-\boldsymbol{k}} - a_{\boldsymbol{k}}^\dagger\right) \end{aligned} \tag{39}$$

なので、これをハミルトニアンに代入して整理すると

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\boldsymbol{k}} \left\{ \frac{1}{2M}\frac{\hbar M\omega_{\boldsymbol{k}}}{2}\left(-a_{\boldsymbol{k}} + a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger\right)\left(a_{-\boldsymbol{k}} - a_{\boldsymbol{k}}^\dagger\right) + \frac{M}{2}\omega_{\boldsymbol{k}}^2\frac{\hbar}{2M\omega_{\boldsymbol{k}}}\left(a_{-\boldsymbol{k}} + a_{\boldsymbol{k}}^\dagger\right)\left(a_{\boldsymbol{k}} + a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger\right) \right\} \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}}{4}\left(a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger a_{-\boldsymbol{k}} + a_{\boldsymbol{k}}a_{\boldsymbol{k}}^\dagger + a_{\boldsymbol{k}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}} + a_{-\boldsymbol{k}}a_{-\boldsymbol{k}}^\dagger\right) \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}}{2}\left(a_{\boldsymbol{k}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}} + a_{\boldsymbol{k}}a_{\boldsymbol{k}}^\dagger\right) = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\left(a_{\boldsymbol{k}}^\dagger a_{\boldsymbol{k}} + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \tag{40}$$