

## Лекция 2 Фононы в твердых телах

### 2.1 Колебания одномерной моноатомной цепочки атомов

Основные качественные особенности тепловых колебаний атомов кристаллической решетки можно выяснить, рассматривая гармонические колебания атомов в двух простейших одномерных моделях: моноатомной и двухатомной цепочки [59].

Рассмотрим модель колебаний одинаковых атомов массой  $m$ , находящихся в одномерной цепочке с периодом  $a$ , в гармоническом приближении. Пусть в этой цепочке находится  $N$  атомов. Обозначим смещение  $n$ -го атома  $u_n$ , а атома, отстоящего от него на  $p$  узлов,  $-u_{n+p}$ . Примем в качестве положительных смещения атомов вправо от положения равновесия, а отрицательных – влево (рис. 5.3).

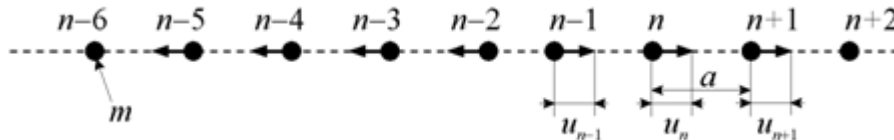


Рис. 5.3. Одномерная цепочка атомов

Каждый атом смещается только вдоль цепочки, что следует из требования одномерности модели. Такие смещения характерны для продольной волны.

Пусть атомы связаны между собой *квазиупругой* силой  $F$  с коэффициентом упругости  $\beta$ . Найдем уравнение движения  $n$ -го атома в цепи. В равновесном положении силы, действующие на атомы, равны нулю. При произвольных смещениях на каждый  $n$ -й атом будет действовать сила со стороны других атомов, отстоящих от него на  $p$  межатомных расстояний. В соответствии с элементарным законом Гука для пары атомов с номерами  $n$  и  $n+p$  эту силу можно представить в виде

$$F_{n,p} = -\beta_p (u_n - u_{n+p}), \quad (5.15)$$

где  $\beta_p$  – коэффициент квазиупругой силы, действующей между атомами, находящимися на расстоянии  $pa$ .

Суммарная сила, действующая на  $n$ -й атом со стороны всех атомов цепочки, будет

$$F_n = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n) \quad (5.16)$$

Уравнение движения  $n$ -го атома под действием силы  $F_n$

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n) \quad (5.17)$$

Решение этого уравнение будем искать в виде суперпозиции волн:

$$u_{n+p} = u_0 \cdot \exp(i(n+p)ka) \exp(-i\omega t), \quad (5.18)$$

где  $u_0$  – смещение атома с  $n = 0$  в момент времени  $t = 0$ ,  $\omega$  – частота колебаний волны,  $k$  – волновое число. По аналогии:

$$u_n = u_0 \cdot \exp(inka) \exp(i\omega t) \quad (5.19)$$

Подставив формулы (5.19) и (5.18) в (5.17), получим

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u_n &= \sum_p \beta_p (\exp(ikpa) - 1) u_n \\ -m\omega^2 &= \sum_p \beta_p (\exp(ikpa) - 1) \end{aligned} \quad (5.20)$$

В выражении (5.20) суммирование ведется по всем целым  $p$  от  $-\frac{N}{2}$  до  $+\frac{N}{2}$ . Если принять, что  $p > 0$ , то, т. к. все атомы в цепочке одинаковы,  $\beta_p = \beta_{-p}$ , и выражение (5.20) можно записать в виде:

$$m\omega^2 = 2 \sum_{p>0} \beta_p (-\cos(pka) + 1), \quad (5.21)$$

Таким образом:

- колебания атомов в дискретной цепочке (и кристалле) нельзя рассматривать как движение  $N$  независимых между собой осцилляторов;
- можно перейти от рассмотрения колебаний совокупности взаимодействующих атомов к совокупности невзаимодействующих волн, распространяющихся по цепочке в результате колебательных движений атомов.

Будем считать в первом приближении, что имеют место только короткодействующие силы, а значит существенны только взаимодействия между соседними атомами. Итак,  $\beta_1 = \beta$ , а  $\beta_p$  при  $p > 1$  равно нулю. Тогда уравнение (5.21) преобразуется к виду

$$m\omega^2 = 2\beta(1 - \cos ka) = 4\beta \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right), \quad (5.22)$$

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \sin \frac{ka}{2}. \quad (5.23)$$

В выражении (5.23) в правой части присутствует знак минус, однако, т. к. частота не может быть отрицательной, то этот знак относится к направлению волнового вектора, т.

е. при отрицательных значениях волнового числа  $\sin \frac{ka}{2} < 0$ , следовательно,  $\omega > 0$ .

Проанализируем формулу (5.23):

1. Видно, что частота колебаний не зависит от номера атома в цепочке, а это значит, что все атомы в ней колеблются с одной и той же частотой.

2. Поскольку  $\sin \frac{ka}{2} \leq 1$ , то максимальное значение частоты  $\omega_{\max} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}}$  (при  $\sin \frac{ka}{2} = 1$ ).

Это условие выполняется при  $\frac{ka}{2} = \pm \frac{\pi}{2}$ . Отсюда следует, что максимальное значение

частоты соответствует волновому числу  $k_{\max} = \pm \frac{\pi}{a}$ . Длину волны  $\Lambda_{\min}$ , имеющей

максимальную частоту, можно определить из условия  $\frac{2\pi}{\Lambda_{\min}} = \frac{\pi}{a}$ , откуда  $\Lambda_{\min} = 2a$ .

Таким образом, минимальная длина волны, распространяющейся вдоль одномерной цепочки одинаковых атомов, равна удвоенному периоду цепочки.

Наиболее интересно здесь существование нижнего предела  $\Lambda_{\min}$ , т. к. в непрерывной упругой среде он отсутствует. Причина существования  $\Lambda_{\min}$  состоит в том, в дискретной среде волны с длиной меньше  $2a$  распространяться не могут. Это наглядно видно на изображении мгновенного профиля поперечной волны (рис. 5.4), где соседние атомы, обозначенные кружками, движутся в противофазе.

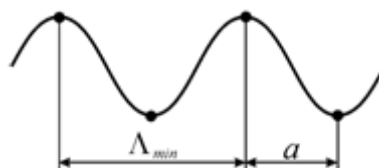


Рис. 5.4. Мгновенный профиль поперечной волны

3. Максимальная частота  $\omega_{\max}$  определяет собственную частоту колебаний атомов под действием силы  $F = -4\beta \cdot u$ , как следует из уравнения

$$m\omega_{\max}^2 u = F', \text{ где } F' = -m \frac{4\beta}{m} u = -4\beta u.$$

Эта сила действует на атом в цепочке в том случае, когда соседние атомы колеблются в противофазе с одинаковой амплитудой.

4. При малых значениях волнового числа ( $k \rightarrow 0$ )

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega = \lim_{k \rightarrow 0} 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{ka}{2} \frac{\sin \frac{ka}{2}}{ka/2} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}. \quad (5.24)$$

Из формулы (5.24) следует, что при  $k \rightarrow 0$  частота колебаний линейно зависит от волнового вектора. Эта зависимость аналогична рассмотренной выше зависимости частоты от волнового вектора для звуковых волн, распространяющихся в непрерывной упругой среде (в однородной струне). Как было показано для однородной струны,

скорость распространения упругой (звуковой) волны  $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ , где  $E$  – модуль Юнга  $\rho$  – плотность материала струны.

Установим аналогичную зависимость для рассматриваемого здесь случая одномерной моноатомной цепочки. Пусть  $f_{n,n+1}$  – сила, действующая на  $n$ -й атом со стороны  $n+1$ -го. В соответствии с формулой (5.10)  $f_{n,n+1} = -\beta(u_n - u_{n+1})$ . Относительное смещение атомов

будет равно  $\frac{u_{n+1} - u_n}{a}$ , тогда

$$F = \frac{-\beta(u_n - u_{n+1}) \cdot a}{u_{n+1} - u_n} = \beta a. \quad (5.25)$$

Плотность моноатомной цепочки равна  $m/a$ , таким образом, скорость распространения звуковой волны в этом случае:

$$v = \sqrt{\frac{\beta a^2}{m}} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}. \quad (5.26)$$

Следовательно, в случае низких частот дискретность цепочки не сказывается, и частота зависит от волнового числа  $k$  с коэффициентом пропорциональности, равным скорости  $v$  звуковой волны, распространяющейся в цепочке  $\omega = vk$ . Тогда цепочку можно рассматривать как однородную упругую струну или стержень. С возрастанием волнового вектора  $k$  наблюдается отклонение от линейного закона – *дисперсия частоты*. Поэтому зависимость  $\omega(k)$  называется дисперсионной (рис. 5.5).

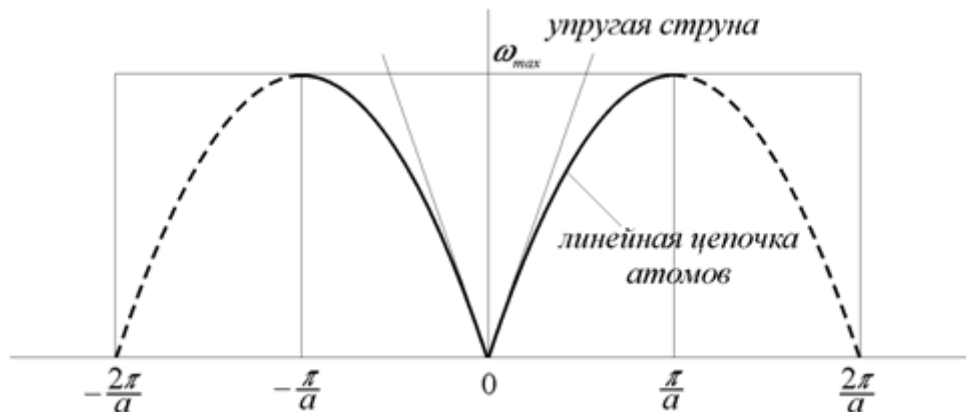


Рис. 5.5. Дисперсионная кривая для линейной цепочки одинаковых атомов [78]

Цепочка из одинаковых атомов ведет себя в отношении распространения акустических волн как упругая струна только тогда, когда длины этих волн значительно превышают удвоенный период цепочки  $2a$ . Короткие волны, которым соответствует более высокая частота колебаний частиц, распространяются медленнее, чем длинные, вследствие инерции масс частиц, образующих цепочку.

## 2.2 Зоны Бриллюэна

Из формулы (5.23) следует, что частота  $\omega$  должна быть периодической функцией

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}.$$

волнового числа  $k$ , причем область периодичности заключена в пределах

$\sin\left(\pm \frac{ka}{2}\right) = 1$  при  $\pm \frac{ka}{2} = \frac{\pi n}{2}$ , где  $n$  – целое число ( $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ ). Поскольку  $n$  – целое число, то разрешены не все значения волновых чисел  $k$ . Таким образом, в цепочке из  $N$  атомов могут распространяться колебания не с любыми значениями длины волны, следовательно, имеется дискретный набор волн, соответствующий разрешенным значениям волнового вектора  $k$ . Найти этот набор можно, если задать циклические граничные условия (*граничные условия Борна–Кармана*), которые позволяют рассматривать процесс распространения упругих волн без учета эффектов отражения на границах кристалла.

Ясно, что силы, действующие на атомы в середине моноатомной цепочки, отличаются от сил, действующих на ее концах, это приводит к тому, что положения равновесия на концах цепочки нарушаются. Неэквивалентность в положении атома внутри цепочки и на ее границах исчезает, если соединить противоположные концы цепочки в кольцо. В этом случае смещение  $n$ -го атома будет эквивалентно смещению  $n + N$ -го (полный обход цепочки). Эту эквивалентность можно продолжать до бесконечности. Для цепочки из  $N$  атомов циклические граничные условия записываются в виде:

$$u_n = u_{n+N} = \exp(ik(n+N)a). \quad (5.27)$$

$\exp(ikNa) = 1$ , следовательно,  $\cos(kNa) = 1$ . Отсюда следует, что равенство (5.27) выполняется при условии, что  $kNa = 0, 2\pi, 4\pi \dots = 2\pi n$ , где  $n$  – целое число.

Таким образом,  $k = \frac{2\pi}{Na} \cdot n = \frac{2\pi}{L} \cdot n$ , где  $L$  – длина цепочки. Следовательно, волновые числа меняются дискретно с шагом  $\frac{2\pi}{L}$ , или *квантуются*.

Определив  $n_{\max}$  из условия  $\pm \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{Na} \cdot n_{\max}$ , видим, что область изменения значений  $n$

$$-\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}$$

лежит в пределах  $\frac{N}{2}$ . Число же разрешенных значений длин волн ( $n$ ) равно полному числу атомов в цепочке. Набор волновых чисел  $k_n$  определяет полный набор мод нормальных колебаний, распространяющихся в рассматриваемой цепочке. Каждому волновому числу соответствует определенная частота  $\omega_k$ .

Для получения полного набора частот  $\omega_k$  достаточно рассмотреть область значений волновых чисел  $k$  от нуля до  $\pi/a$ . Полученные значения частот  $\omega$ , лежащие в пределах от нуля до  $\omega_{\max}$ , образуют *квазинепрерывный частотный спектр колебаний одномерной цепочки атомов*.

Следовательно, колебательное движение частиц одномерной моноатомной цепочки может быть описано значениями частот  $\omega$  и волновых чисел  $k$ , находящимися в области

$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ , которую называют *первой зоной Бриллюэна*, а предельные значения  $k_{\max}$  – *границей зоны*. Внутри зоны Бриллюэна сосредоточены все физически реальные значения частот и волновых чисел.

Максимальное значение длины волны  $\Lambda_{\max}$ , распространяющейся в цепочке, можно найти из разности между соседними значениями волновых чисел  $k$ .

$$\frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{\Lambda_{\max}}, \text{ следовательно } \Lambda_{\max} = Na = L \quad (5.28)$$

Таким образом, все возможные значения длин волн лежат в пределах от  $\Lambda_{\min} = 2a$  до  $\Lambda_{\max} = Na$ .

Подводя итог вышесказанному, можно констатировать, что зависимость частоты  $\omega$  колебаний от волнового числа  $k$  для дискретной цепочки атомов является нелинейной и периодической, причем границе зоны Бриллюэна соответствуют предельные значения частоты. Если учесть, что частоты волн пропорциональны их энергии, то из существования области разрешенных частот следует существование областей разрешенных энергий волн.

Рассмотрим вопрос о скоростях распространения волны: фазовой, определяющей скорость смещения фазы, и групповой, определяющей перенос вещества (энергии).

Фазовая скорость определяется соотношением

$$v_{\phi} = \frac{\Lambda}{T} = \frac{\omega}{k} = \frac{2}{k} \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (5.29)$$

где  $T$  – период колебаний.

Рассмотрим случай малых значений волнового числа ( $k \rightarrow 0$ ), или больших длин волн.

$$\lim_{k \rightarrow 0} v_{\phi} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{a}{2} \frac{\sin \frac{ka}{2}}{ka/2} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = v, \quad (5.30)$$

где  $v$  – скорость распространения акустической волны в однородной упругой среде (струне). Уравнение (5.30) показывает, что при уменьшении волнового числа  $k$  фазовая скорость стремится к постоянной величине, равной скорости распространения звука в упругой однородной среде.

На границе зоны Бриллюэна при значении волнового числа  $k = \frac{\pi}{a}$

$$v_{\phi} = \frac{2}{\pi} a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = \frac{2}{\pi} v. \quad (5.31)$$

Таким образом, в пределах изменения волнового числа  $k$  от 0 до  $\pi/a$  фазовая скорость убывает от  $a \sqrt{\beta/m}$  до  $\frac{2}{\pi} a \sqrt{\beta/m}$ , т. е. изменяется незначительно.

Теперь перейдем к рассмотрению групповой скорости распространения волны, которая определяется равенством

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}. \quad (5.32)$$

Учитывая зависимость частоты колебаний от волнового вектора (5.23), получим

$$v_g = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos \frac{ka}{2} \right| \frac{a}{2} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos \frac{ka}{2} \right|. \quad (5.33)$$

Вновь рассмотрим предельные случаи. При малых значениях волновых чисел  $k$  ( $k \rightarrow 0$ )

$$v_g = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = v_\phi = v,$$

получим аналогичную фазовой скорости зависимость т. е. при малых значениях волновых чисел фазовая и групповая скорости волн, распространяющихся в одномерной моноатомной цепочке атомов, одинаковы.

Совершенно иначе, нежели фазовая скорость, ведет себя групповая скорость при приближении к границе зоны Бриллюэна. При  $k \rightarrow \frac{\pi}{a}$  групповая скорость стремится к нулю и на самой границе  $v_g = 0$ .

Следовательно, при малых  $k$  значения фазовой и групповой скоростей совпадают и равны скорости распространения акустической волны  $v$ . На границе зоны Бриллюэна групповая скорость обращается в нуль (рис. 5.6), переноса вещества нет, что соответствует возникновению стоячей волны, когда соседние атомы движутся в противофазе.

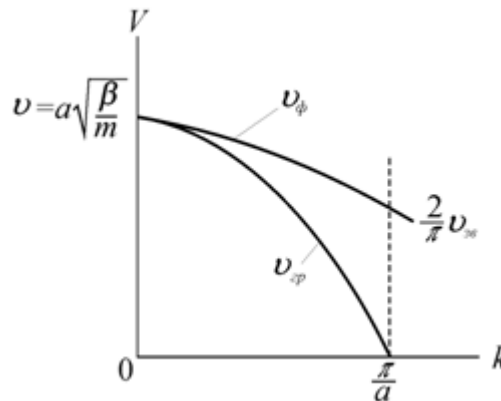


Рис. 5.6. Зависимости фазовой и групповой скоростей от волнового числа [57]

Из формулы (5.23) следует, что зависимость частоты от волнового вектора есть функция периодическая с периодом  $2\pi/a$ . Можно показать, что в пределах первой зоны Бриллюэна заключены не только все возможные значения частот  $\omega$  волн, распространяющихся в решетке, но и то, что смещения атомов при распространении волны всегда можно описать с помощью значений волновых векторов, заключенных в пределах первой зоны.

Пусть  $k'$  – волновой вектор, лежащий вне первой зоны Бриллюэна. Тогда в этой зоне ему будет соответствовать вектор  $k' = k + \frac{2\pi}{a}n'$ , где  $n'$  – целое число, показывающее на сколько периодов  $k'$  удален от  $k$ . Рассмотрим смещение двух соседних атомов цепочки под действием волны с волновым вектором  $k'$ .

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{e^{i(n+1)k'a}}{e^{ik'a}} = e^{ik'a} = \exp i\left(k + \frac{2\pi}{a}n'\right)a = \exp(ika) \cdot \exp(i2\pi n') = \exp(ika)$$

т. к.  $\exp(i2\pi n') = \cos(2\pi n') + i \sin(2\pi n') = 1$ . Аналогично

$$u_n = u_0 \exp i(k'n a) = u_0 \exp i\left(k + \frac{2\pi}{a}n'\right)na = u_0 \exp(ikna) \cdot \exp(i2\pi n'n) = \exp(ikna)u_0.$$

Полученное выражение для смещения  $n$ -го атома под действием упругой волны с волновым числом  $k'$  совпадает с уравнением (5.20), полученным для смещения  $n$ -го атома под действием волны с волновым числом  $k$ . Таким образом, смещения атомов всегда можно описать с помощью значений  $k$ , лежащих в пределах первой зоны Бриллюэна.

В качестве доказательства приведенного утверждения рассмотрим пример (рис. 5.7):

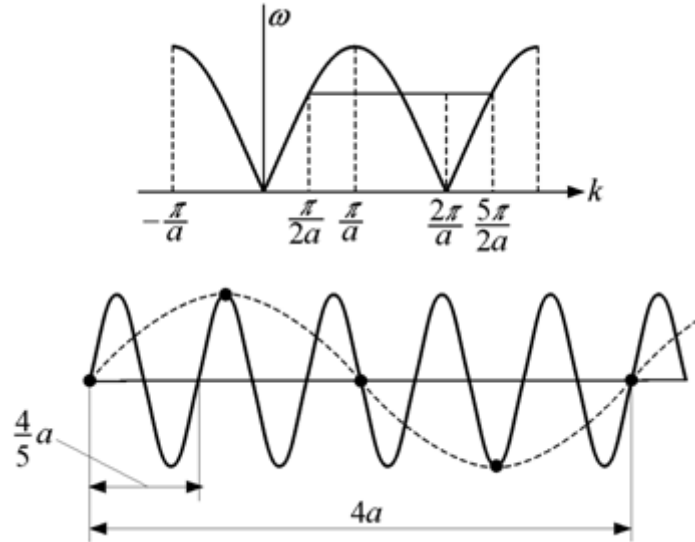


Рис. 5.7. Волна, изображенная сплошной линией, содержит ту же информацию, что и волна, изображенная пунктиром [59]

Пусть  $k = \frac{\pi}{2a}$ ;  $k' = \frac{\pi}{2a} + \frac{2\pi}{a} = \frac{5\pi}{2a}$  при  $n' = 1$ . Вектору  $k$  соответствует длина волны  $\Lambda_k = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{\pi/2a} = 4a$ . Для вектора  $k'$  длина волны  $\Lambda_{k'} = \frac{2\pi}{k'} = \frac{2\pi}{5\pi/2a} = \frac{4}{5}a$ .

Таким образом, волна с длиной, равной  $4a$ , содержит ту же информацию о смещениях, что и волна с длиной, равной  $4a/5$ . Об этом же фактически свидетельствует и существование  $\Lambda_{min}$  – волны, при распространении которой соседние атомы колеблются в противофазе и с одинаковыми амплитудами. Итак, область значений от  $-\pi/a$  до  $\pi/a$  включает в себя все независимые значения  $\exp(ika)$ .

### 2.3 Колебательный спектр двухатомной одномерной цепочки. Акустическая и оптическая ветви колебаний

Рассмотрим продольные колебания атомов одномерной решетки с базисом, когда на одномерную элементарную ячейку Бравэ с параметром  $2a$  приходится два атома разных сортов, массы которых обозначим  $M_1$  и  $M_2$  (рис. 5.8). Силы, действующие между парами различных атомов, одинаковы [59]. Пусть вдоль прямой линии располагается  $N$  ячеек. Система обладает  $2N$  степенями свободы.

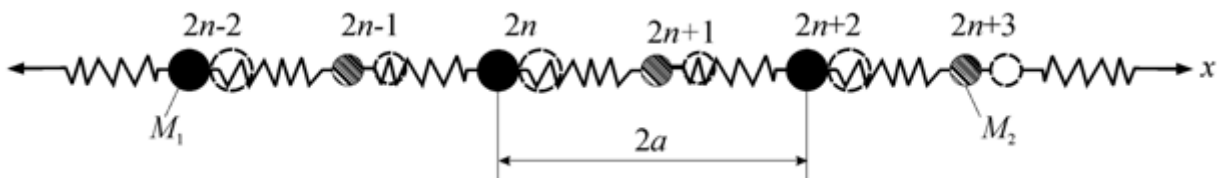


Рис. 5.8. Двухатомная линейная цепочка

Обозначим  $2n$  четное положение равновесия атомов с массой  $M_1$ , а  $2n+1$  – нечетное для атомов с массой  $M_2$ .

Пусть  $u_{2n}$  – смещение атомов с массой  $M_1$  вдоль направления  $x$  в момент времени  $t$  относительно его положения равновесия. Соответственно  $u_{2n+2}$  – смещение атома с массой  $M_2$  из его положения равновесия. Пусть (вновь, как и для моноатомной цепи) смещения малы относительно межатомного расстояния  $a$ , а силы взаимодействия квазиупругие.

Будем учитывать взаимодействие только соседних атомов. Тогда на выбранные атомы будут действовать силы

$$\begin{aligned} F_{2n} &= \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) - \beta(u_{2n} - u_{2n-1}) = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \\ F_{2n+1} &= \beta(u_{2n+2} - u_{2n+1}) - \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \quad (5.34)$$

Воспользуемся вторым законом Ньютона для записи уравнения движения атомов обоих типов:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} &= \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \\ M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} &= \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Учтем, что колебания атомов разных масс могут происходить с разными амплитудами  $u_1$  и  $u_2$ . Решение системы уравнений (5.35) будем искать в виде бегущих волн:

$$\begin{aligned} u_{2n} &= u_1 \exp(i(2nka - \omega t)), \\ u_{2n+1} &= u_2 \exp(i([2n+1]ka - \omega t)). \end{aligned} \quad (5.36)$$

Подставим эти решения в уравнения (5.35) и сократим общий множитель  $\exp(i(2nka - \omega t))$  в каждом из уравнений. Получим систему уравнений относительно амплитуд смещений  $u_1$  и  $u_2$ .

$$\begin{cases} (2\beta - M_1\omega^2)u_1 - 2\beta \cos ka \cdot u_2 = 0 \\ -2\beta \cos ka \cdot u_1 + (2\beta - M_2\omega^2)u_2 = 0 \end{cases} \quad (5.37)$$

Ненулевым значениям амплитуд  $u_1$  и  $u_2$  соответствует обращение в нуль определителя из коэффициентов системы уравнений (5.37).

$$\begin{vmatrix} 2\beta - M_1\omega^2 & -2\beta \cos ka \\ -2\beta \cos ka & 2\beta - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.38)$$

и

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2\beta(M_1 + M_2)\omega^2 - 4\beta^2(1 - \cos^2 ka) = 0. \quad (5.39)$$

Отсюда получим уравнение, связывающее частоту колебаний  $\omega$  и волновое число  $k$ :

$$\omega^4 - 2\beta \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \omega^2 + \frac{4\beta^2}{M_1 M_2} \sin^2 ka = 0. \quad (5.40)$$

Корни этого биквадратного уравнения

$$\omega^2 = \beta \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 ka} \quad (5.41)$$

Уравнение (5.41) также можно записать как

$$\omega^2 = \beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \cdot \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 ka} \right\}.$$

Частота колебаний  $\omega$  не может быть отрицательной величиной, поэтому далее рассматриваются только положительные значения. Из формулы (5.41) следует, что каждому волновому числу  $k$  соответствуют два значения частоты  $\omega$ , а значит две различные ветви спектра частот  $\omega_+(k)$  и  $\omega_-(k)$  (*моды колебаний*), причем как частоты  $\omega_+$ ,



так и частоты  $\omega_-$  не зависят от номера атома в цепочке  $n$ . Итак, эти частоты являются частотами собственных колебаний любого из атомов цепочки.

Рассмотрим поведение ветвей частот  $\omega_+$  и  $\omega_-$  в зависимости от волнового числа  $k$ .

При малых волновых числах  $k$  (вблизи центра зоны Бриллюэна), т. е. когда  $ka \ll 1$  справедливо приближенное равенство  $\sin^2 ka \approx (ka)^2$ . Подставляя этот результат в уравнение (5.41), получим

$$\omega^2 = \beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} k^2 a^2} \right\}. \quad (5.42)$$

При  $k \rightarrow 0$  для ветви частот  $\omega_+$  получим

$$\omega_+^2 = 2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right), \quad (5.43)$$

поскольку в этом случае вторым слагаемым под корнем в уравнении (5.42) можно пренебречь.

Рассмотрим ветвь колебаний  $\omega_-$ . В этом случае вторым слагаемым под корнем в уравнении (5.42) пренебречь нельзя. Обозначим  $\frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} k^2 a^2 = x$  и разложим  $\sqrt{1-x}$  в ряд, ограничиваясь двумя первыми слагаемыми разложения

$$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{1}{2}x - \frac{1}{24}x^2 - \frac{1}{360}x^3 - \dots \approx 1 - 2 \frac{M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} k^2 a^2.$$

Тогда в силу малости членов более высокого порядка по  $x$ , получим для  $\omega_-$  выражение

$$\omega_-^2 = \beta \left( \frac{M_1+M_2}{M_1M_2} \right) 2 \frac{M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} k^2 a^2 = 2\beta \frac{k^2 a^2}{M_1+M_2}. \quad (5.44)$$

Таким образом, при малых значениях волнового числа частоты колебаний  $\omega_+$  и  $\omega_-$  записываются в виде:

$$\begin{aligned} \omega_+ &= \sqrt{2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}, \\ \omega_- &= a \sqrt{\frac{2\beta}{M_1+M_2}} k. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Если принять, что массы колеблющихся атомов одинаковы ( $M_1 = M_2$ ), то в этом случае выражение  $\omega_-$  совпадает с частотой колебаний цепочки из одинаковых атомов. Значение скорости звука для этой ветви

$$v = a \sqrt{\frac{2\beta}{M_1+M_2}}. \quad (5.46)$$

Наряду с  $\omega_-$  в одномерной цепочке атомов двух сортов, в отличие от одномерной моноатомной цепочкой, присутствует дополнительная  $\omega_+$  ветвь колебаний. При малых значениях волнового числа  $k$  частоты колебаний  $\omega_+$  определяются величиной

коэффициента квазиупругой силы  $\beta$  и приведенной массой атомов цепочки

$$\left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}\right) = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{-1}.$$

Чтобы выяснить физический смысл  $\omega_+(k)$  ветви, сопоставим значения амплитуд колебаний ветвей  $\omega_+$  и  $\omega_-$  при малых значениях волнового числа  $k$ .

Подставим формулу (5.45) для  $\omega_+$  в (5.37):

$$u_1 \left( 2\beta - M_1 2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right) - u_2 2\beta = 0$$

и найдем отношение амплитуд смещений атомов разного сорта:

$$\frac{u_1}{u_2} = -\frac{M_2}{M_1}. \quad (5.47)$$

Из уравнения (5.47) следует, что при малых волновых числах  $k$  амплитуды смещений обратно пропорциональны массам атомов, а знак «-» показывает, что соседние атомы (т. е. атомы разного сорта) колеблются в противофазе (рис. 5.9).



Рис. 5.9. При малых значениях волнового числа  $k$  атомы разного сорта колеблются в противофазе

Центр масс системы имеет амплитуду смещений  $\frac{M_2 u_2}{M_1 + M_2} = 0$  (т. к. из формулы (5.47) следует, что  $M_1 u_1 = -M_2 u_2$ ). Следовательно, центр масс системы при колебаниях с частотами  $\omega_+$  остается фиксированным. Подобные колебания могут быть, например, возбуждены в ионных кристаллах электрическим полем световой волны. Поэтому  $\omega_+$  ветвь колебаний получила название *оптической*.

Подстановка  $\omega_-$  из (5.45) в (5.37) приводит к выражению  $u_1 \left( 2\beta - M_1 a^2 k^2 \frac{2\beta}{M_1 + M_2} \right) - u_2 2\beta = 0$ , и отношение амплитуд смещений атомов разного сорта в этом случае имеет вид

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{1}{1 - a^2 k^2 M_1 / (M_1 + M_2)}. \quad (5.48)$$

Вблизи центра зоны Бриллюэна (при  $k \rightarrow 0$ ) знаменатель в правой части выражения (5.48) стремится к единице, и отношение амплитуд также становится равным единице:

$$\frac{u_1}{u_2} \approx 1. \quad (5.49)$$

Равенство (5.49) показывает, что в данном случае колебания происходят в фазе и имеют приблизительно одинаковые амплитуды. Это характерно для акустической волны, что и было причиной названия ветви колебаний  $\omega_-$  *акустической ветвью*.

Таким образом, характер колебаний атомов в двухатомной одномерной цепочке оказывается значительно более сложным, чем в моноатомной.

## 2.4 Дисперсионные кривые для двухатомной одномерной цепочки

Построим дисперсионные кривые для оптических  $\omega_+(k)$  и акустических  $\omega_-(k)$  колебаний двухатомной одномерной цепочки атомов.

При малых значениях волнового числа  $\pm k$  значения  $\omega_-$  возрастают пропорционально модулю волнового числа  $|k|$ .

Пользуясь уравнением (5.41) легко установить, что максимальное значение частоты для акустической ветви колебаний достигается при  $\sin^2(ka)=1$ , т. е. на границе зоны

Бриллюэна, где  $k = \pm \frac{\pi}{2a}$ . Это значение равно  $\omega_{-max} = \sqrt{\frac{2\beta}{M_1}}$ . При этом групповая скорость

обращается в нуль  $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \Big|_{k=\pm \frac{\pi}{2a}} = 0$ . Таким образом, поведение дисперсионной кривой  $\omega_-(k)$  полностью аналогично таковому для моноатомной цепочки, рассмотренной выше, и описывается нижней (акустической) ветвью (рис. 5.10, а).

Для оптической ветви при значениях волновых чисел  $k$ , близких к нулю частота имеет

максимальное значение, равное  $\omega_{+max} = \sqrt{2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$ . С ростом волнового числа

значение  $\omega_+$  уменьшается (рис. 5.10, а), достигая при  $k = \pm \frac{\pi}{2a}$  своего минимального

значения  $\omega_{+min} = \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}}$ . При  $k \rightarrow 0$  фазовая скорость оптических колебаний  $v_{\phi} = \frac{\omega_+}{k}$

стремится к бесконечности, а групповая  $v_{gp} = \frac{d\omega_+}{dk}$  равна нулю.

Таким образом, весь спектр разрешенных частот для цепочки, состоящей из чередующихся атомов двух сортов с массами  $M_1$  и  $M_2$  (причем  $M_1 > M_2$ ), заключен в интервалах

- от 0 до  $\sqrt{\frac{2\beta}{M_1}}$  для  $\omega_-$  акустических частот;
- от  $\sqrt{\frac{2\beta}{M_2}}$  до  $\sqrt{2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$  для  $\omega_+$  оптических частот.

Между этими интервалами расположена полоса запрещенных частот в пределах от

$\sqrt{\frac{2\beta}{M_1}}$  до  $\sqrt{\frac{2\beta}{M_2}}$  (рис. 5.10).

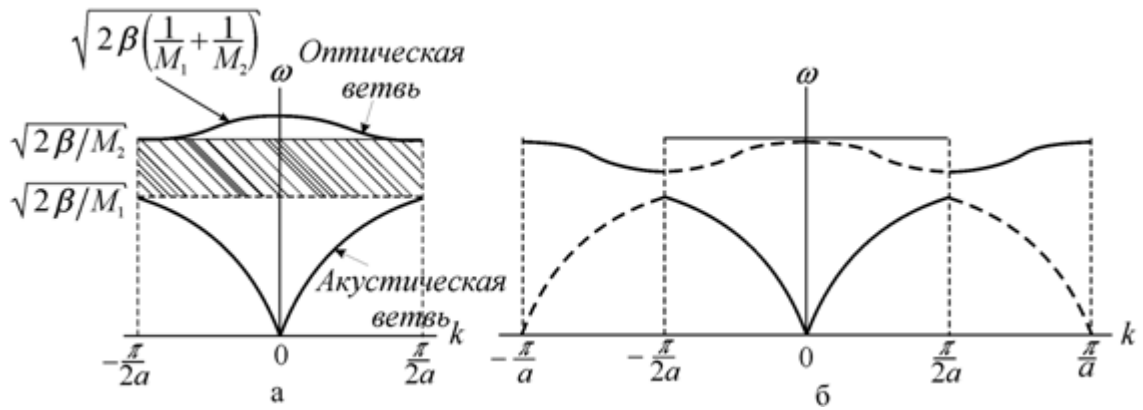


Рис. 5.10. Дисперсионные кривые для двухатомной линейной цепочки в случаях: а – приведенной зоны Бриллюэна (полоса запрещенных частот выделена штриховкой); б – расширенной зоны Бриллюэна [65]

При большой разнице в массах атомов в цепочке ( $M_1 \gg M_2$ ) интервал частот оптических колебаний очень узок. Все частоты оптических колебаний в этом случае близки к предельному значению частоты

$$\omega_{\text{max}} = \sqrt{2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \approx \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}} \left( 1 + \frac{M_2}{2M_1} \right),$$

что следует из разложения подкоренного выражения в ряд и пренебрежения всеми слагаемыми со степенью выше 1:

$$\sqrt{2\beta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \approx \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}} \sqrt{\left( 1 + \frac{M_2}{M_1} \right)} = \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{M_2}{M_1} - \frac{1}{8} \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^2 + \dots \right].$$

Дискретный набор длин волн  $\Lambda$ , распространяющихся в цепочке, состоящей из чередующихся атомов двух сортов, может быть найден из условий цикличности  $U_{2n+N} = U_{2n}$ .

При этом должно выполняться равенство

$$U_{2n+N} = U_1 \exp i[(2n + N)ka - \omega t] = U_1 \exp i(2nka - \omega t) \cdot \exp i(Nka)$$

что имеет место, когда

$\exp i(Nka) = 1$ . Последнее приводит к выражению  $Nka = 2\pi n$ , где  $n$  – целое число.

Отсюда

$$k = \frac{2\pi}{Na} n \quad \text{для } n = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{4} \quad \left( \text{т. к. } k_{\text{max}} = \frac{\pi}{2a} \right). \quad (5.50)$$

Из условия (5.50) можно найти интервал длин волн  $\Lambda$ . При  $n = 1$  значение максимальной длины волны, способной распространяться в рассматриваемой цепочке, будет равно длине этой цепочки:  $\Lambda_{\text{max}} = L = Na$ . Минимальная длина волны при  $n = N/4$  будет  $\Lambda_{\text{min}} = 4a$ . Следовательно, минимальная длина волны  $\Lambda_{\text{min}}$ , распространяющейся в цепочке из атомов двух сортов, вдвое больше, чем в моноатомной цепочке. Число различных длин волн  $\Lambda$  в каждой ветви спектра определяется числом дискретных

значений волнового числа  $k$ , расположенных в интервале от  $-\frac{\pi}{2a}$  до  $\frac{\pi}{2a}$ , и равно

$$\frac{\pi/a}{2\pi/Na} = N/2$$

. Поскольку ветвей колебаний в рассматриваемом случае две, то полное число различных состояний, соответствующих акустической и оптической ветвям спектра, как и в случае моноатомной цепочки, равно  $N$  – полному числу атомов в цепочке.

Дискретный (или, точнее, квазидискретный, поскольку расстояния между соседними значениями частот очень малы) спектр частот  $\omega$  определяется набором модулей волновых

чисел, заключенных в пределах от  $-\frac{\pi}{2a}$  до  $\frac{\pi}{2a}$ , внутри которых находится первая зона Бриллюэна для двухатомной цепочки.

В обеих ветвях колебаний каждому значению частоты  $\omega$  соответствуют две волны с волновыми числами  $+k$  и  $-k$ , поэтому зависимость  $\omega(k)$  обычно представляется кривыми, расположенными симметрично относительно оси  $\omega$  в зоне Бриллюэна и называется *приведенной зоной Бриллюэна* (рис. 5.10, а). Вместе с тем, период решетки, равный в данном случае  $2a$  определяет период функции  $\omega(k)$ , равный размерам зоны Бриллюэна:  $2\pi/2a = \pi/a$ . Это позволяет транслировать кривую  $\omega(k)$  по оси  $k$  на произвольное число периодов  $\pi/a$ , и строить *расширенную зону Бриллюэна* (рис. 5.10, б).

Рассмотрим, как меняется характер акустических ( $\omega_-$ ) и оптических ( $\omega_+$ ) колебаний при приближении к границе зоны Бриллюэна ( $k \rightarrow \pi/(2a)$ ). Вблизи этой границы (т. е. при  $ka = \pi/2 - \delta$ , где  $\delta \ll 1$ ) отношения амплитуд колебаний тяжелых и легких атомов имеют вид: для акустической ветви

$$\left(\frac{u_2}{u_1}\right)_- \approx \frac{\delta}{1 - M_2/M_1} > 0, \quad (5.51)$$

для оптической ветви

$$\left(\frac{u_1}{u_2}\right)_+ \approx \frac{\delta}{M_1/M_2 - 1} < 0 \quad (5.52)$$

Выражения (5.51) и (5.52) показывают, что по мере приближения к границе зоны

Бриллюэна (т. е. при  $\delta \rightarrow 0$ ) происходит уменьшение амплитуды  $u_2$  колебаний легких атомов в акустической ветви и амплитуды  $u_1$  колебаний тяжелых атомов – в оптической. При этом, как и при малых значениях волнового числа  $k$ , в акустической ветви соседние атомы колеблются в фазе, а в оптической – в противофазе.

При переходе от цепочки, состоящей из атомов двух сортов, к моноатомной цепочке ( $M_1 \rightarrow M_2$ ) область запрещенных частот между ветвями  $\omega_+$  и  $\omega_-$  исчезает. При этом оптические ветви в интервалах  $\pi/(2a) \leq k \leq \pi/a$  и  $-\pi/a \leq k \leq -\pi/(2a)$  переходят в акустические ветви в интервалах  $0 \leq k \leq \pi/(2a)$  и  $-\pi/(2a) \leq k \leq 0$  соответственно. Так как при этом меняется период трансляции, исчезают оптические ветви в интервале  $-\pi/(2a) \leq k \leq \pi/(2a)$  и акустические ветви в интервалах  $-\pi/a \leq k \leq -\pi/(2a)$  и  $\pi/(2a) \leq k \leq \pi/a$ . Таким образом, при сближении масс атомов в цепочке спектр акустических и оптических колебаний вырождается в две акустические ветви (рис. 5.5).

## 2.5 Колебания атомов трехмерной решетки

Количественный анализ колебаний атомов в трехмерной решетке представляет собой очень сложную задачу. Допустим, что трехмерная решетка состоит из одинаковых атомов массой  $M$  и на объем  $V$  кристалла приходится  $N$  элементарных ячеек (примитивных). Поскольку каждый атом в решетке имеет три степени свободы, то весь кристалл имеет  $3N$  степеней свободы. Вектор смещения  $j$ -го атома:

$$\vec{u}_j = A_\alpha \vec{e}_\alpha(\vec{k}) \exp\left[i\left(\vec{k}\vec{R}_j^0 - \omega t\right)\right], \quad (5.53)$$

где  $A_k$  – амплитуда колебаний,  $\vec{e}_v(\vec{k})$  – единичный вектор поляризации нормальной моды, описывающий направление, в котором движутся атомы,  $\vec{R}_j^0$  – радиус-вектор  $j$ -го атома, находящегося в равновесии.

Решая систему из  $3N$  уравнений движения и подставляя в них решения (5.53), относительно  $A_k$  для каждого значения волнового вектора  $\vec{k}$  можно получить три моды колебаний, которые определяют три ветви дисперсионных соотношений.

Одна из трех мод  $L$  соответствует продольной волне, а две другие  $T_1$  и  $T_2$  – поперечным волнам (рис. 5.11). Для нахождения интервала изменения и определения числа допустимых значений  $k$  пользуются периодическими граничными условиями.

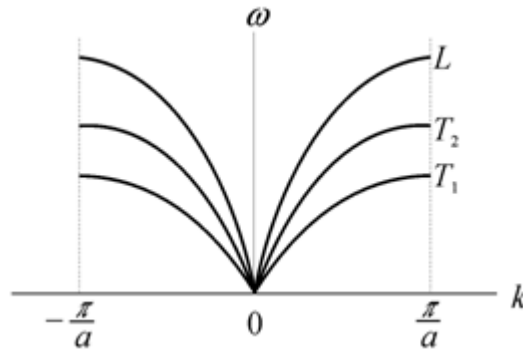


Рис. 5.11. Дисперсионная кривая для примитивной трехмерной решетки Бравэ [59]

Предположим, что кристалл имеет форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами  $N_1\vec{a}_1$ ,  $N_2\vec{a}_2$ ,  $N_3\vec{a}_3$  (где  $\vec{a}_1 = \vec{a}$ ,  $\vec{a}_2 = \vec{b}$ ,  $\vec{a}_3 = \vec{c}$ ,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  – векторы трансляций кристаллической решетки).  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  – большие целые числа. Тогда для смещения вдоль  $j$ -й оси можно записать

$$u_j(\vec{R}_j^0 + N_j\vec{a}_j) = u_j(\vec{R}_j^0) \quad (5.54)$$

Следовательно, разрешенные значения векторов должны удовлетворять условию

$$\exp[i(N_j k a_j)] = 1, \quad (5.55)$$

а разрешенные значения волновых чисел вдоль  $j$ -й оси

$$k = \frac{2\pi n_j}{N_j a_j}, \quad (5.56)$$

где  $n_j$  – целое число.

Разрешенные значения волновых векторов, пользуясь соотношением (5.56), можно представить в виде

$$\vec{k} = 2\pi \left( \frac{n_1}{N_1} \vec{a}^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{c}^* \right), \quad (5.57)$$

где  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  – вектора элементарных трансляций обратной решетки кристалла ( $\vec{a}^* = 1/\vec{a}$ ,  $\vec{b}^* = 1/\vec{b}$ ,  $\vec{c}^* = 1/\vec{c}$ ). Число допустимых значений волновых векторов в пределах первой зоны Бриллюэна равно числу элементарных ячеек  $N$  в кристалле. При этом разрешенные значения волновых чисел  $k$  равномерно распределены в  $k$ -пространстве с плотностью  $V/(2\pi^3)$ .

Для колебаний трехмерной решетки с базисом, где на элементарную ячейку приходится  $r$  атомов и система имеет  $3rN$  степеней свободы, решение системы из  $3rN$

уравнений приводит к существованию  $3r$  ветвей колебаний. В этом случае дисперсионное соотношение этих ветвей будет иметь вид

$$\omega = \omega_{kv}^G \quad (v=1, 2, 3; \quad G=1, 2, \dots, r). \quad (5.58)$$

Три нижние ветви называют акустическими, а остальные  $(3r-3)$  являются оптическими (рис. 5.12). Среди оптических колебаний также имеются ветвь продольных  $LO$  и две ветви поперечных  $T_1O$  и  $T_2O$  колебаний.

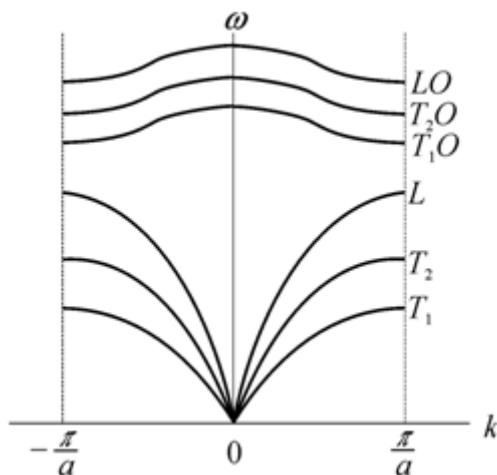


Рис. 5.12. Дисперсионные кривые для трехмерной решетки с базисом [59]

Таким образом, в случае решетки с базисом движения атомов могут быть представлены в виде суперпозиции  $3rN$  колебаний, или мод.

## 2.6. Упругие волны смещений атомов. Фононы

Наиболее простой и физически наглядной моделью тепловых колебаний решетки является волновая модель. В ней нормальные колебания атомов твердого тела заменяются соответствующим набором бегущих упругих волн, удовлетворяющих циклическим граничным условиям. Циклические граничные условия, определяющие, как было показано выше для моделей моноатомной и двухатомной одномерных цепочек атомов, набор разрешенных значений волновых чисел, позволяют рассматривать процесс распространения упругих волн без учета эффектов отражения на границах кристалла.

Замена нормальных колебаний совокупностью бегущих волн позволяет, с одной стороны, находить соответствующие им значения частот, а с другой, используя идею квантово-волнового дуализма в квантовой механике, — ввести понятие квазичастиц, описывающих элементарные тепловые возбуждения в твердом теле, и приписать каждой такой квазичастице определенную энергию и импульс. Такая модель предполагает, что энергия колебаний решетки, или энергия упругой волны, является квантовой величиной.

Квант энергии упругой волны называют *фононом* (по аналогии с фотоном). В применении к фононам справедливы все концепции корпускулярно-волнового дуализма.

Тепловые колебания атомов в кристаллах можно рассматривать как процесс термического возбуждения фононов по аналогии с термическим возбуждением фотонов, а теплопередачу — как процесс распространения фононов (так же, как процесс распространения электромагнитных волн можно связать с процессом распространения фотонов).

Одним из экспериментальных доказательств квантования упругих волн является взаимодействие их с рентгеновскими лучами и нейтронами: энергия и импульсы рентгеновских квантов и нейтронов изменяются в результате взаимодействия таким образом, что эти изменения в точности соответствуют поглощению одного или нескольких фононов. Измерение этих эффектов позволяет определить зависимость частоты от волнового вектора, т. е. закон дисперсии.

В соответствии с принципами квантовой механики энергию стационарных состояний осциллятора, которая соответствует энергии фонона, можно рассчитать из уравнения Шредингера [64, 74]

$$\hat{H}\psi = E_k\psi, \quad (5.59)$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона, имеющий вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega_k^2}{2}\hat{x}^2, \quad (5.60)$$

$\psi$  – волновая функция,  $E_k$  – полная энергия осциллятора. В формуле (5.60)  $\hat{p}_x = i\hbar \frac{d}{dx}$  – оператор импульса,  $\hat{x}$  – оператор координаты,  $m$  – масса частицы,  $\omega_k$  – собственная частота осциллятора  $\hbar$  – постоянная Планка.

Решением уравнения Шредингера являются *собственные значения энергии*

$$E_k = \hbar\omega_k \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.61)$$

где  $n$  – *главное квантовое число*, которое может принимать целые неотрицательные значения. Формула (5.61) показывает, что энергия фонона может иметь только дискретные значения. Полная энергия системы, представляющей собой одномерную цепь одинаковых атомов, с учетом потенциальной энергии в состоянии равновесия  $U_0$  может быть записана в виде

$$E = U_0 + \sum_k E_k = U_0 + \sum_k \hbar\omega_k \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.62)$$

Как видно из выражения (5.61), энергия осциллятора состоит из двух частей: *энергии*

*нулевых колебаний*  $E_k^o = \frac{\hbar\omega_k}{2}$  ( $n=0$ ) и энергии  $n\hbar\omega_k$ , характеризующей возбужденное

состояние осциллятора. Наличие энергии  $E_k^o$  связано с тем, что даже при температуре абсолютного нуля атомы совершают колебательные движения. Это утверждение связано с правилом неопределенности Гейзенберга для координаты  $x$  и импульса  $p$ :  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$ . Согласно этому соотношению локализация атома в какой-либо точке пространства ( $\Delta x \rightarrow 0$ ) вызывает большую неопределенность в его импульсе, а значит, и кинетической

энергии  $\frac{(\Delta p)^2}{2m}$  и является энергетически невыгодной. С другой стороны, увеличение

области  $\Delta x$  локализации частицы приводит к росту потенциальной энергии  $\frac{\beta(\Delta x)^2}{2}$  и

также невыгодно энергетически. Таким образом, энергия  $E_k^o$  нулевых колебаний представляет собой минимальное значение энергии, которую может иметь частица.

У твердых тел (металлов, полупроводников или диэлектриков) амплитуда нулевых колебаний значительно меньше межатомных расстояний. Вероятность делокализации атомов при этом пренебрежимо мала, так что каждый атом можно рассматривать локализованным в определенной области пространства, малой по сравнению с объемом элементарной ячейки.

Поскольку частота колебаний оптических фононов всегда выше частоты акустических, то и энергия первых выше, чем вторых. Поэтому при очень низких температурах возбуждаются только акустические фононы.



## 2.7 Фононные спектры в кристаллах

Энергетические спектры фононов в реальных веществах, как правило, очень сложны и для их описания необходимо знать детальный вид поверхностей постоянной частоты  $\omega(\mathbf{k}) = \text{const}$  в зоне Бриллюэна для всех ветвей спектра. Поверхности постоянной частоты определяют очень важную характеристику фононного спектра – функцию  $D(\omega)$  спектральной плотности фононов, которая задает число волн, или мод, приходящееся на интервал частот от  $\omega$  до  $\omega+d\omega$ . Если обозначить количество волн в спектральном интервале  $d\omega$  через  $dn$ , то спектральная плотность колебаний одномерной моноатомной цепочки определяется формулой

$$D(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{2N}{\pi\sqrt{\omega_{\text{max}}^2 - \omega^2}}, \quad (5.63)$$

где  $N$  – число колеблющихся атомов,  $\omega_{\text{max}}$  – максимальная частота колебаний в спектральном интервале. При низких частотах  $D(\omega)$  пропорциональна  $\omega^2$ , а вблизи  $\omega_{\text{max}}$  функция  $D(\omega)$  имеет особенность корневого типа.

При наличии нескольких ветвей дисперсионных кривых, как это имеет место для реального кристалла, где число базисных атомов равно  $r$  и общее число ветвей колебаний  $3r$ , плотность состояний определяется суммой

$$D(\omega) = \sum_i D_i(\omega) = \sum_{i=1}^{3r} \frac{\partial n_i(\omega)}{\partial \omega}. \quad (5.64)$$

На рис. 5.13 показаны кривые спектральной плотности фононов для продольной и поперечных ветвей и суммарный спектр для алюминия. Значения частот, при которых кривые  $D(\omega)$  имеют резкие перегибы и острые пики, называются критическими точками или *сингулярностями Ван Хова*. Этим значениям частот  $\omega$  соответствуют нулевые групповые скорости ( $v_g = 0$ ) волн в некоторых направлениях. Параболический характер фононного спектра при малых частотах аналогичен спектру колебаний атомов одноатомной одномерной цепочки при малых частотах. Плотность состояний в этом случае имеет вид

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi\sqrt{\omega_{\text{max}}^2 - \omega^2}} \approx \frac{2N}{\pi\omega_{\text{max}}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\omega_{\text{max}}^2}\right). \quad (5.65)$$

Резкий максимум на суммарной зависимости  $D(\omega)$  может быть связан с максимальной частотой некоторых типов фононов. В кристаллах со сложной многоатомной решеткой подобные особенности спектра могут быть связаны и с оптическими ветвями колебаний. На рис. 5.14 изображен фононный спектр кристалла кремния, где функцией является коэффициент оптического поглощения.

Резкие максимумы на представленной кривой связаны с возбуждением различных мод колебаний атомов кристалла кремния.

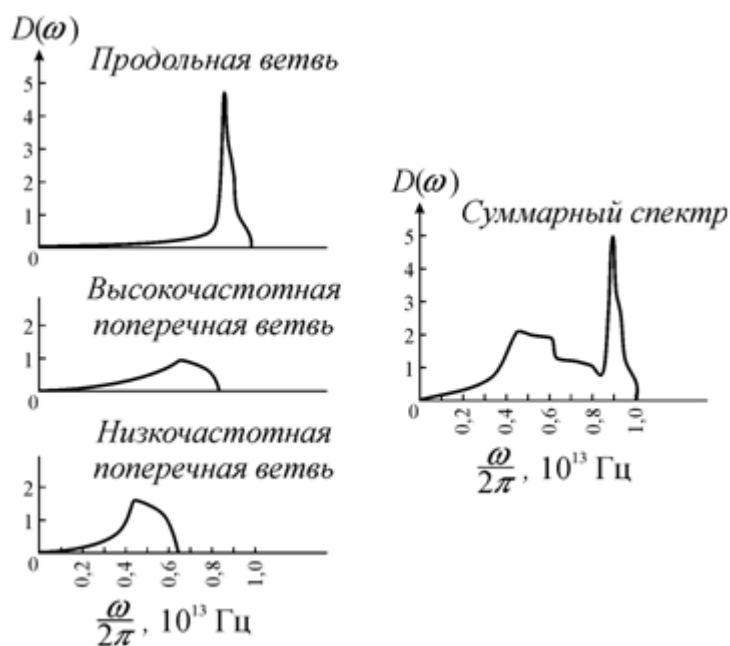


Рис. 5.13. Спектр колебаний в решетке алюминия [59]

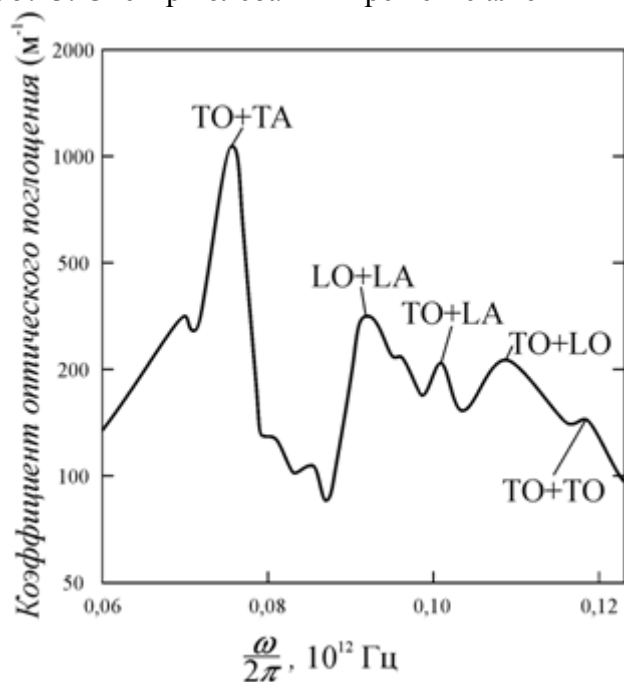


Рис. 5.14. Вид фононного спектра в кристалле кремния (Si) [88]

Знание фононных спектров необходимо для анализа и расчета многих физических свойств твердых тел – оптических, тепловых, электрических и т. д. В экспериментах определяют дисперсионные кривые продольных и поперечных волн в направлениях высокой симметрии. Затем эта информация используется для численного расчета плотности состояний  $D(\omega)$ . При интерпретации спектров колебаний очень важным этапом является анализ критических точек.

## Лекция 2.1 ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 2.1.1 Теплоемкость твердых тел

Наиболее важными способами поглощения тепловой энергии твердым телом являются:

- увеличение интенсивности колебаний атомов;
- увеличение энергии поступательного движения электронов;
- увеличение вращательной энергии молекул.

Первый механизм присущ всем твердым телам. Этот механизм наиболее важен из всех трех. Другие эффекты могут преобладать только в узких температурных интервалах.

Общая энергия твердого тела, как было показано в предыдущей главе, складывается из двух слагаемых. Одним из них является тепловая энергия, другим – энергия, которой обладают твердые тела при абсолютном нуле температуры. Сумма этих величин является внутренней энергией  $U$ . Эта величина может быть точно определена из эксперимента. Однако исторически сложилось так, что большее внимание уделялось величине теплоемкости твердого тела.

Теплоемкость тела при постоянном объеме  $C_V$  ( $V = \text{const}$ ) или постоянном давлении  $C_p$  ( $p = \text{const}$ ) определяется как производная от энергии тела по температуре. При изучении твердых тел из эксперимента обычно определяется теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ , однако более фундаментальной величиной в физике твердого тела является теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ , связанная с  $C_p$  соотношением

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 BVT, \quad (6.1)$$

где  $\alpha$  – линейный коэффициент теплового расширения;  $B$  – модуль объемной упругости (всестороннего сжатия). Относительная величина разности (6.1) невелика, и при температурах ниже комнатной ею обычно можно пренебречь.

Будем в дальнейшем рассматривать теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ , которую можно определить по формуле

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (6.2)$$

где  $S$  – энтропия кристалла.

### 6.1.1. Закон Дюлонга и Пти

В 1918 году французские ученые Дюлонг и Пти экспериментально установили, что для подавляющей массы неорганических твердых тел при комнатных температурах значение теплоемкости  $C_V$  есть величина постоянная, и она близка к значению 25 Дж/(моль·К) (рис. 6.1). Это означает, что при нагревании любого твердого тела на один кельвин каждый его атом поглощает одно и то же количество тепловой энергии.

Объяснение этому факту можно дать на основе классической физики. Одно из элементарных следствий теории идеального газа и классической статистической

механики: средняя энергия классической системы равна  $\frac{1}{2}k_B T$  (где  $k_B$  – постоянная Больцмана, равная  $1,3807 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>), умноженному на число степеней свободы системы. Такой результат верен для системы невзаимодействующих частиц, каковой и является идеальный газ. Если же частицы между собой взаимодействуют, причем силы взаимодействия подчиняются гармоническому закону, т. е. пропорциональны смещению, а вся система представляет собой ансамбль взаимодействующих гармонических осцилляторов, то на одну степень свободы приходится энергия  $k_B T$ . (Средняя

кинетическая энергия остается той же самой  $\frac{1}{2}k_B T$ , а средняя потенциальная равна

средней кинетической.) Кроме того, как мы видели в предыдущей главе, каждому атому можно сопоставить совокупность трех линейных гармонических осцилляторов.

Пусть система (кристалл) состоит из  $N_A$  атомов ( $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$  1/моль – число Авогадро). Тогда полная внутренняя энергия системы  $N_A$  гармонических осцилляторов будет равна  $U = 3N_A k_B T$ . Это приводит к выражению для теплоемкости такой системы (закон Дюлонга и Пти)

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B = 3R \quad (6.3)$$

где  $R=8,314$  Дж/(моль·К) – молярная газовая постоянная. Таким образом, из (6.9) следует, что  $C_V \approx 25$  Дж/(моль·К), что совпадает с результатами измерений при комнатной температуре и выше. Однако эксперименты показали, что при низких температурах закон Дюлонга и Пти не выполняется и температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  для твердых тел имеет вид, показанный на рис. 6.1.

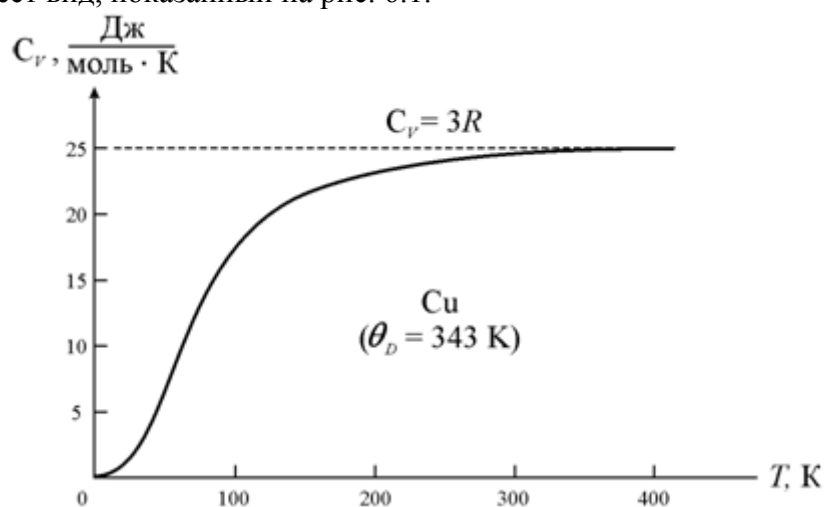


Рис. 6.1. Зависимость теплоемкости от температуры для меди [74]

Дальнейшие экспериментальные исследования зависимости теплоемкости от температуры  $C_V(T)$  привели к обнаружению ряда особенностей, которые было невозможно объяснить на основе классической теории. Перечислим некоторые из них:

- при низких температурах ( $T \rightarrow 0$  К) теплоемкость  $C_V$  заметно уменьшается и в области абсолютного нуля температур приближается к нулю по закону  $\sim T^3$  для диэлектриков и  $\sim T$  для металлов. Если металл способен переходить в сверхпроводящее состояние, то уменьшение теплоемкости  $C_V$  оказывается более резким;
- в твердых магнетиках вклад, связанный с упорядочением магнитных моментов, составляет достаточно большую долю теплоемкости  $C_V$  в той области температур, где такое упорядочение имеет место;
- ниже температуры 0,1 К значительный вклад в теплоемкость  $C_V$  может вносить упорядочение ядерных моментов.

Кроме того, эффекты упорядочения в многокомпонентных твердых телах всегда ведут к изменению энтропии, а значит и к изменению теплоемкости  $C_V$ .

### 2.1.2 Энергия тепловых колебаний решетки

Для объяснения первого из перечисленных фактов рассмотрим основы квантовой теории теплоемкости, в которой колебания атомов в кристалле описываются совокупностью квазичастиц – фононов, энергия которых  $\varepsilon_i$  подчиняется законам квантовой статистики.

Каждому кванту энергии упругой волны удобно сопоставить фонон с энергией  $\varepsilon_k = \hbar \omega_k = \hbar \nu_k$ . Тепловая энергия тела будет суммой энергий фононов

$$U = \sum E_k(\omega_k). \quad (6.4)$$

Суммирование в формуле (6.4) проводится по всем разрешенным значениям частот, заключенных в первой зоне Бриллюэна. С учетом функции распределения фононов по

частотам  $D(\omega) = \frac{\partial n}{\partial \omega}$  (частотный спектр фононов), тепловая энергия тела в интегральной форме будет иметь вид

$$E_T = \int \langle E(\omega) \rangle D(\omega) d\omega, \quad (6.5)$$

где  $\langle E(\omega) \rangle$  – среднее значение энергии фонона.

Следовательно, для определения тепловой энергии кристалла, а затем и его теплоемкости необходимо знать функцию распределения  $D(\omega)$  и среднюю энергию тепловых колебаний атомов.

В гл 5 было показано (формула 5.61), что энергия гармонического квантового осциллятора может быть представлена в виде двух слагаемых: энергии нулевых

колебаний атомов  $\frac{E_k^0}{2} = \frac{\hbar \omega_k}{2}$  и энергии  $n\hbar \omega_k$ . Нулевые колебания не несут тепловой энергии и без учета теплового расширения (в гармоническом приближении) от температуры не зависят, а второе слагаемое характеризует возбужденное состояние системы. Квант энергии возбужденного состояния называют фононом.

Число возбужденных фононов  $n$ , имеющих энергию  $\hbar \omega_k$ , зависит от величины возбуждающей энергии. Если это тепловая энергия, то каждый раз, когда температура

возрастает на  $\Delta T = \frac{\hbar \omega_k}{k_B}$ , амплитуда колебаний  $\Delta x_k$  возрастает на величину,

определяемую из условия  $k_B \Delta T = \hbar \omega_k = \frac{1}{2} m \omega^2 = \frac{1}{2} m \omega_k^2 \Delta x_k^2$  и равную

$$\Delta x_k = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_k}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m\omega_k^2}}. \quad (6.6)$$

Энергия колебаний с частотой  $\omega_k$  возрастает при этом на величину энергии фонона. Очевидно, что при данной температуре число возбужденных фононов будет максимально у наиболее низкочастотных колебаний. Это число убывает при увеличении частоты  $\omega_k$ .

Заметим, что величина одного кванта энергии  $\hbar \omega_{\max}$ , т. е. минимальная величина энергии, необходимая для возбуждения наиболее высокочастотных колебаний в кристаллической решетке, не является малой величиной. Сравнивая  $\hbar \omega_{\max}$  с энергией классического осциллятора при некоторой температуре  $T^*$ , т. е. приравнивая  $\hbar \omega_{\max} = k_B T^*$  и подставляя табличные величины и  $\omega_{\max} \approx 10^{13}$  Гц, находим, что  $T^* \approx 100$  К.

Общая картина энергетического спектра колебаний кристаллической решетки, определяемого формулой (5.61), изображена на рис. 6.2. Вертикальные линии соответствуют разрешенным значениям частот. Разрешенные значения энергии задаются точками пересечения наклонных прямых с вертикальными, а сами наклонные прямые соответствуют различным значениям квантовых чисел  $n$ . Расстояние между точками на вертикальных прямых равно кванту энергии  $\hbar \omega_k$ .

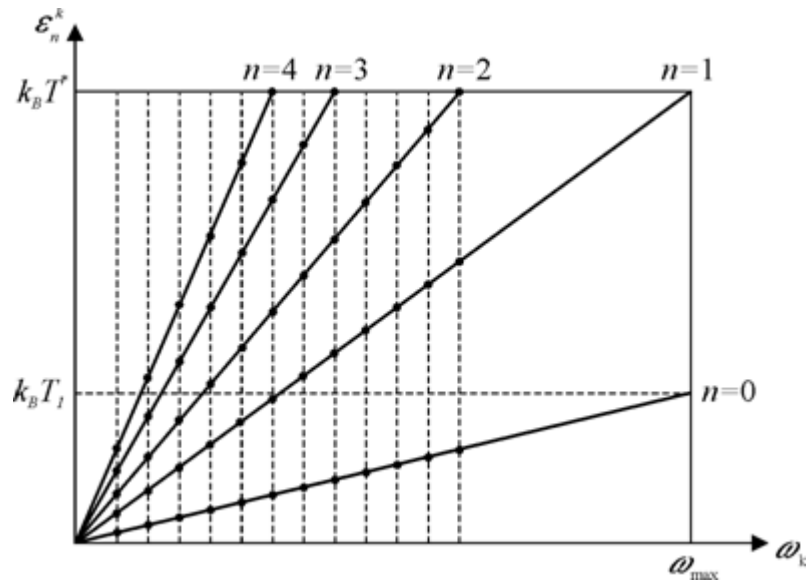


Рис. 6.2. Зависимость энергии колебаний от частоты  $E_k(\omega_k)$

При температуре, равной нулю, в спектре присутствуют только нулевые колебания, значения которых даны точками на наклонной прямой  $n=0$ . Возбужденным при  $T_1$  квантам энергии отвечают точки, расположенные ниже горизонтальной пунктирной прямой  $\varepsilon = k_B T_1$ . При температуре  $T = T_1$  возбуждаются колебания с частотами  $\omega_k < \omega_1$ , а более высокочастотные колебания в спектре отсутствуют. При дальнейшем повышении температуры возбуждаются колебания с более высокими частотами, и одновременно растет число квантов низкочастотных колебаний. Из рис. 6.2 следует, что при некотором значении температуры  $T = T^*$  возбуждаются все возможные колебания системы с частотами от  $\omega_{\min}$  до  $\omega_{\max}$ . Дальнейшее повышение температуры не приводит к появлению волн с новыми частотами  $\omega_k$ , а ведет лишь к увеличению амплитуды колебаний (числа возбужденных квантов) с каждой частотой  $\omega_k$ .

При повышении температуры в первую очередь возбуждаются низкочастотные колебания. Экспериментальным путем было установлено, что минимальная частота  $\omega_{\min}$  для кристалла размерами приблизительно 1 см составляет около  $10^5$  Гц, т. е. на восемь порядков меньше максимальной частоты. Тогда  $\hbar \omega_{\min} \approx k_B \cdot 10^{-6}$ , т. е. низкочастотные колебания возбуждаются уже при температуре около  $10^{-6}$  К.

Макроскопические тела представляют собой совокупность очень большого числа частиц, движущихся по законам классической или квантовой механики. В таких системах свойства подчиняются статистическим закономерностям.

Найдем среднее значение энергии фонона как гармонического квантового осциллятора. Распределение фононов по состояниям при тепловом возбуждении в гармоническом приближении подчиняются *статистике Больцмана*. В гармоническом приближении рассматривается система невзаимодействующих фононов, т. е. ее можно представить как *идеальный фононный газ*. Согласно статистике Больцмана, вероятность нахождения осциллятора в  $n$ -м квантовом состоянии с энергией  $E_n^k$  равна [59]

$$P_n = A_k \exp\left(-\frac{E_n^k}{k_B T}\right) \quad (6.7)$$

Коэффициент  $A_k$  определяется из условия нормировки  $\sum_n P_n = 1$ . Следовательно,  $A_k \sum_n \exp\left(-\frac{E_n^k}{k_B T}\right) = 1$ . Таким образом,

$$A_k = \frac{1}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^k}{k_B T}\right)}. \quad (6.8)$$

В этом случае средняя энергия осциллятора  $\langle E \rangle$  при заданной температуре будет равна сумме произведений возможных энергий осциллятора  $E_n^k$  на их вероятность  $P_n$ :

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n^k P_n = A_k \sum_n E_n^k \exp\left(-\frac{E_n^k}{k_B T}\right) = \frac{\sum_n E_n^k \exp\left(-\frac{E_n^k}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^k}{k_B T}\right)}. \quad (6.9)$$

Обозначим в (6.9)  $\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^k}{k_B T}\right) = g$ , тогда прямым дифференцированием можно убедиться, что

$$\langle E \rangle = -\frac{d(\ln g)}{dx}, \quad (6.10)$$

где  $x = \frac{1}{k_B T}$ . Найдем величину  $g$ , подставив в (6.9) выражение для энергии осциллятора в

данном состоянии  $E_n^k = \hbar \omega_k \left(n + \frac{1}{2}\right)$ :

$$g = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_k}{2k_B T}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{n\hbar \omega_k}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_k}{2} \cdot x\right) \cdot \sum_n \exp(-n\hbar \omega_k x) = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_k}{2} \cdot x\right) g',$$

где  $g'$  – бесконечно убывающая геометрическая прогрессия со знаменателем

$q = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right)$  и первым слагаемым  $a_1 = 1$ . Таким образом, учитывая, что  $g' = \frac{a_1}{1-q}$ , получим

$$g' = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right)}, \quad (6.11)$$

Отсюда

$$g = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_k}{2} x\right) \cdot \frac{1}{1 - \exp(-\hbar \omega_k x)}. \quad (6.12)$$

Подставляя выражение (6.12) в (6.10), получим

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega_k}{2} + \frac{\hbar \omega_k \exp(-\hbar \omega_k x)}{1 - \exp(-\hbar \omega_k x)} = \frac{\hbar \omega_k}{2} + \frac{\hbar \omega_k}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1\right)}. \quad (6.13)$$

Первое слагаемое в формуле (6.13) соответствует нулевой энергии осциллятора, а второе слагаемое можно рассматривать как произведение энергии фонона  $\hbar \omega_k$  на среднее число фононов  $\langle n \rangle$ , находящихся в рассматриваемом квантовом состоянии

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega_k}{2} + \langle n \rangle \hbar \omega_k, \quad (6.14)$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1}$$

где

Значит фонон – это возбуждение кристалла над нулевым уровнем энергии, соответствующим нулевым колебаниям атомов, совершающимся при температуре абсолютного нуля.

Оценим количество атомов, находящихся на возбужденных уровнях при  $T = T^*$ . Поскольку каждый атом в решетке совершает одновременно колебания со всеми частотами  $\omega_k$ , возбужденными при данной температуре, то при  $T = T^*$  на первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ) для атомов, колеблющихся с частотой  $\omega = \omega_{\max}$ , энергия колебаний  $\varepsilon_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega_{\max}$ . Тогда  $\hbar \omega_k = k_B T^*$  и вероятность нахождения атома в состоянии с данным квантовым числом  $n$  будет  $P_n = (1 - e^{-1}) \cdot e^{-n}$ . Пользуясь этим соотношением, для различных  $n$  получим значения вероятности  $P_n$ :

$n$	$P_n$	Количество ат. % от общего числа
1	0,232	23%
2	0,0855	8,5%
3	0,031	3,1%

Следовательно,  $p_n$  показывает, что на каждом энергетическом уровне при температуре  $T^*$  возбуждаются не все атомы: с энергией первого возбужденного уровня, соответствующей частоте  $\omega_{\max}$ , колеблется только приблизительно 23 % атомов, с энергией второго – 8,5 % и третьего – 3,1 % от общего числа атомов кристалла. Таким образом, при температуре  $T = T^*$  значительная часть атомов совершает только нулевые колебания с частотой  $\omega_{\max}$ .

Число атомов, возбужденных на первом энергетическом уровне при частоте  $\omega_{\max}$ , экспоненциально быстро уменьшается с понижением температуры. Так, при  $T = T^*/2$  оно составляет около 12 %; при  $T = T^*/3$  – около 5 % от общего числа атомов в элементарной ячейке; при  $T = T^*/50$  (несколько кельвинов) это число составляет около  $N \cdot 10^{-20}$  ( $N$  – число атомов в ячейке), т. е. в решетке практически отсутствуют возбужденные на частоте  $\omega_{\max}$  атомы.

Следовательно, температуру  $T^*$  можно рассматривать как граничную *характеристическую температуру* при достижении которой в кристалле возбуждаются колебания со всеми возможными частотами. При увеличении температуры выше  $T^*$  число возбужденных на частоте  $\omega_{\max}$  атомов быстро возрастает, так что при  $T \approx 1,4 \cdot T^*$  возбуждаются колебания с частотой  $\omega_{\max}$  практически у всех атомов.



Характеристическую температуру обычно называют *температурой Дебая* и обозначают  $\vartheta_D$  ( $T^* = \vartheta_D$ ).

Используя полученную выше зависимость для средней энергии фонона (6.14), запишем выражение для среднего значения энергии тепловых колебаний всей решетки

$$\langle E_T \rangle = \int \frac{\hbar \omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1} D(\omega) d\omega \quad (6.15)$$

Поскольку нулевые колебания тепловой энергии не несут, то в (6.15) отсутствует эта часть энергии.

Для расчета  $E_T$  необходимо знать функцию распределения фононов по частотам  $D(\omega)$ . Однако даже для простой трехмерной структуры получить аналитическое выражение для  $D(\omega)$  очень сложно. Поэтому вычисление энергии колебаний производится для конкретных моделей, в которых вводится предположение о виде функции  $D(\omega)$ . Существуют два основных приближения: Эйнштейна (1907) и Дебая (1912).

### 2.1.3 Приближение Эйнштейна

Эйнштейн для объяснения поведения теплоемкости в зависимости от температуры (рис. 6.1) исходил из следующих предположений:

- твердое тело представляет собой совокупность гармонических осцилляторов, совершающих колебания с одинаковой частотой в трех взаимно перпендикулярных направлениях;
- энергия осцилляторов изменяется порциями (квантами) в соответствии с постулатами Планка.

Итак, в приближении Эйнштейна предполагается, что все  $3N$  осцилляторов в системе колеблются с одинаковыми частотами  $\omega_E$  так, что

$$D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E), \quad (6.16)$$

где  $\omega_E$  – так называемая *эйнштейновская частота* колебаний, а  $\delta$  – дельта-функция Дирака, обладающая тем свойством, что для любой функции  $f(x)$  выполняется равенство

$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a)$ , т. е. в пределе дельта-функцию Дирака можно рассматривать как функцию с единственным очень острым пиком. Используя вид функции распределения (6.16), получим выражение для тепловой энергии рассматриваемой системы

$$\langle E_T \rangle = 3N\langle E \rangle = 3N \frac{\hbar \omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1} \quad (6.17)$$

Следовательно, теплоемкость твердого тела в приближении Эйнштейна можно определить как

$$C_V = \left(\frac{\partial E_T}{\partial T}\right)_V = 3N\hbar \omega_E \frac{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T^2} \exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \quad (6.18)$$

Рассмотрим случай высоких температур, когда  $k_B T \gg \hbar \omega_E$ , раскладывая в ряд экспоненту в выражении (6.18) и ограничиваясь двумя слагаемыми разложения, получим

$$\left( \exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1 \right)^2 = \left( 1 + \frac{\hbar \omega_E}{k_B T} + \dots - 1 \right)^2 \approx \left( \frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2$$

Отсюда теплоемкость

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}{\left( \frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2} \approx 3Nk_B \quad (6.19)$$

Для высоких температур приближение Эйнштейна сводится к закону Дюлонга и Пти (6.3).

Рассмотрим случай низких температур, когда  $k_B T \ll \hbar \omega_E$ . Тогда  $\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) \gg 1$  и из (6.28) следует, что удельная теплоемкость принимает вид

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) \quad (6.20)$$

В уравнении (6.20) преобладает экспоненциальный множитель и удельная теплоемкость  $C_V$  стремится к нулю по закону экспоненты.

Рассмотрим конкретную задачу для кристалла золота (Au). Для золота частота Эйнштейна  $\omega_E = 3,7 \cdot 10^{12}$  Гц. Пользуясь соотношением (6.20), рассчитаем зависимость молярной теплоемкости от температуры для моля золота ( $N_A k_B = R$ ). Из табл. 6.1 [74] видно, что с уменьшением температуры экспонента убывает быстрее, чем растет множитель, пропорциональный  $1/T^2$ , и при температурах, близких к 0 К, удельная теплоемкость  $C_V$  практически полностью определяется экспоненциальным множителем  $\exp\left(-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)$ .

Таблица 6.1. Зависимость молярной теплоемкости от температуры

T, К	$\exp\left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)$	$3R\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2$	$C_V$ , Дж/(моль·К)	
			по формуле (6.20)	по общей формуле (6.18)
1	$5,26 \cdot 10^{-13}$	799,3	$1,055 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$
5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	32,0	2,8	2,8
10	$5,9 \cdot 10^{-2}$	8,0	11,8	13,3
100	$7,5 \cdot 10^{-1}$	0,08	1,5	24,77
200	$8,7 \cdot 10^{-1}$	0,02	0,4	24,9
300				24,92
400				24,93
500				24,936
600				24,938

Таким образом, в приближении Эйнштейна теплоемкость приближенно равна  $3R$  при комнатных и более высоких температурах и убывает при понижении температуры. Тем не менее, строгого согласия с экспериментом в этой модели Эйнштейну достигнуть не удалось. Как уже отмечено, теплоемкость диэлектриков убывает с понижением температуры по закону  $T^3$ , а металлов – линейно, тогда, как в приближении Эйнштейна это убывание совершается по экспоненте (рис. 6.3).

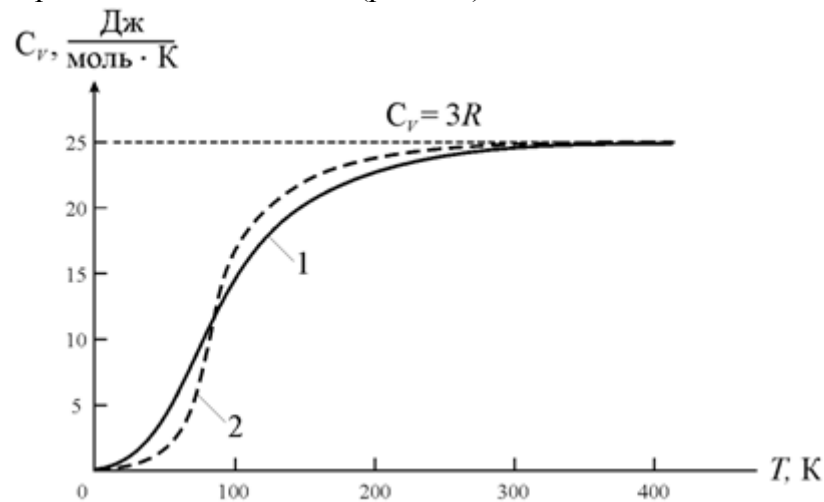


Рис. 6.3. Зависимость теплоемкости от температуры для меди [59]:  
1 – экспериментальная кривая; 2 – рассчитанная по формуле Эйнштейна

Температура  $\Theta_E$ , при которой начинается быстрый спад теплоемкости, называется *характеристической температурой Эйнштейна* и определяется из соотношения  $\hbar\omega_E = k_B\Theta_E$ . Реальная температура Эйнштейна  $\Theta_E$  зависит от вещества. Для большинства твердых тел она порядка  $10^2$  К, но у некоторых веществ она аномально высока (бериллий, алмаз). Это связано с зависимостью частоты колебаний от величины сил взаимодействия атомов в веществе.

Ограниченность модели Эйнштейна заключена в том, что его предположение о равенстве частот всех упругих волн в твердом теле не соответствует реальному положению вещей. Тем не менее главное, что он показал – это то, что колебания механических осцилляторов квантуются (так же, как Планк доказал квантование излучения абсолютно черного тела). Рассматривая твердое тело как систему осцилляторов, Эйнштейн объяснил уменьшение теплоемкости при температуре, стремящейся к нулю.

Однако роль модели Эйнштейна этим не ограничивается. Ее часто используют для описания оптических фононов, для которых, как было показано выше в случае одномерной атомной цепочки с базисом, интервал частот лежит в пределах

$$\sqrt{2\beta\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} \leq \omega \leq \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}},$$
 т. е. изменение частоты в пределах зоны Бриллюэна невелико. Для акустических колебаний решетки разброс частот достаточно велик ( $0 < \omega \leq \sqrt{\frac{2\beta}{M_1}}$ ) и модель Эйнштейна неприменима.

Для построения более корректной модели колебаний атомов в кристаллической решетке необходимо учесть то, что эти колебания совершаются с разными частотами, т. е. ввести некоторый закон дисперсии. Впервые распределение колебаний по частотам в теории теплоемкости твердых тел было учтено в модели Дебая.

6.2.2. Приближение Дебая В приближении Дебая твердое тело рассматривается, как изотропная непрерывная среда – *изотропный континуум*, поэтому иногда модель Дебая также называют континуальной. Основные положения приближения Дебая можно заключить в несколько пунктов: В изотропной непрерывной среде частота колебаний

пропорциональна волновому числу:  $\omega = V_0 \cdot k$ , где  $V_0$  – скорость распространения волны (скорость звука), т. е. дисперсия отсутствует.

1. Вводя линейную зависимость частоты от волнового числа  $\omega(k)$ , Дебай сохраняет периодичность изменения  $\omega(k)$ , причем область периодичности определяется границами зоны Бриллюэна. Например, для линейной цепочки атомов с периодом  $a$

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

эта область заключена в пределах

2. Зона Бриллюэна в модели Дебая имеет сферическую форму, скорости звука считаются не зависящими от направления для всех трех ветвей поляризации (продольной и двух поперечных волн), а среднее значение скорости звука  $U_0$  рассчитывается из выражения

$$\frac{3}{U_0^3} = \frac{1}{U_{11}^3} + \frac{1}{U_{1\perp}^3} + \frac{1}{U_{2\perp}^3}, \quad (6.21)$$

где  $U_{11}$ ,  $U_{1\perp}$  и  $U_{2\perp}$  – скорости продольной и двух поперечных волн соответственно.

Максимальное значение круговой частоты ( $\omega_{\max}$ ) также не зависит от направления и

равно 
$$\omega_{\max} = U_0 \cdot k_{\max} = U_0 \frac{\pi}{a}.$$

Для расчета средней тепловой энергии  $\langle E_T \rangle$  кристалла необходимо найти вид

функции распределения  $D(\omega) = \frac{dn}{d\omega}$ , т. е. число колебаний (фононов), приходящихся на интервал  $d\omega$ .

Найдем  $n_j$  – полное число колебаний в  $j$ -й ветви спектра. Для простоты будем считать, что кристалл представляет собой куб, содержащий  $N^3$  атомов, длина ребра куба  $L = N \cdot a$ , где  $a$  – период решетки. Волну, распространяющуюся в кристалле, запишем в виде

$$u_n = u_{0k} \cdot e^{i\omega t} \cdot \exp \left[ i(k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z) \right], \quad (6.22)$$

где  $x, y, z$  – координаты точки  $n$ .

Периодические граничные условия тогда будут иметь вид :

$$\exp \left[ i(k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z) \right] = \exp \left[ i(k_x \cdot (x+L) + k_y \cdot (y+L) + k_z \cdot (z+L)) \right].$$

Значит,  $\exp \left[ i(k_x \cdot L + k_y \cdot L + k_z \cdot L) \right] = 1$ . Это условие выполняется когда

$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots$  Следовательно, на объем  $V = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3$  в  $k$ -пространстве (пространство волновых чисел) приходится одно разрешенное значение  $k$

и число мод в единице объема равно  $\frac{V}{8\pi^3}$ .

Тогда полное число мод для  $j$ -й ветви спектра колебаний, заключенных в пределах сферы радиуса  $k$ , равно

$$n_j = \frac{4}{3} \pi k^3 \cdot \frac{V}{8\pi^3} = \frac{Vk^3}{6\pi^2} = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 U_j^3}, \quad (6.23)$$

где  $U_j$  – скорость звука для  $j$ -й ветви спектра. Следовательно, функция распределения

$$D_j(\omega) = \frac{dn_j}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 U_j^3}. \quad (6.24)$$

Поскольку  $\frac{3}{\nu_0^3} = \sum_{j=1}^3 \frac{1}{\nu_j^3}$ , то формула (6.24) принимает вид

$$D(\omega) = \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 \nu_0^3} \quad (6.25)$$

Формула (6.25) представляет собой плотность фоновых состояний *дебаевского кристалла*, вид которой показан на рис. 6.4 в сравнении с  $D(\omega)$  в приближении Эйнштейна и примерным видом функции плотности состояний в реальном кристалле.

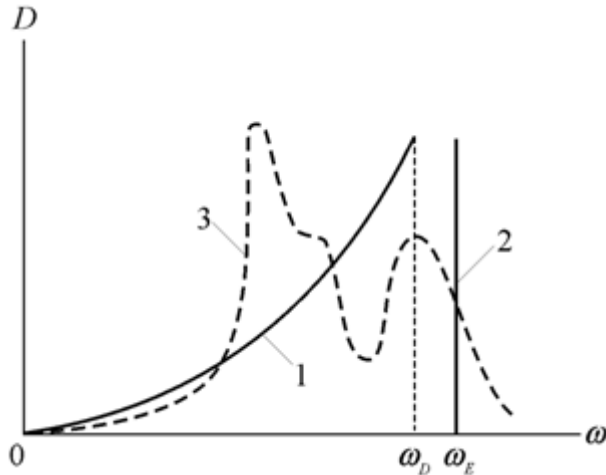


Рис. 6.4. Плотность фоновых состояний: 1 – в приближении Дебая; 2 – в приближении Эйнштейна; 3 – примерный вид плотности состояний в реальном кристалле [59]

Видно, что  $D(\omega)$  в приближении Дебая является параболической функцией частоты колебаний.

Величину максимальной циклической частоты колебаний  $\omega_{\max}$  в приближении Дебая обозначают  $\omega_D$  и называют *частотой Дебая*. Ее можно определить из условия, что число возможных колебаний решетки должно быть равно произведению числа атомов в ней на

число ветвей колебаний  $\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$ . Используя формулу (6.25), можно

записать  $\frac{3V}{2\pi^2 \nu_0^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N$ . Отсюда  $\frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 \nu_0^3} = 3N$ , и дебаевская частота колебаний

$$\omega_D = \left( \frac{6\pi^2 N \nu_0^3}{V} \right)^{1/3} \quad (6.26)$$

Подставляя (6.25) в выражение для средней энергии тепловых колебаний решетки (6.15), получим

$$\langle E_T \rangle = \int_0^{\omega_D} \frac{V 3 \omega^2}{2\pi^2 \nu_0^3} \langle n \rangle \hbar \omega d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 \nu_0^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (6.27)$$

Тогда, учитывая из (6.26), что  $\frac{V}{2\pi^2 \nu_0^3} = \frac{3N}{\omega_D^3}$ , выражение для средней тепловой энергии кристалла в модели Дебая преобразуется к виду

$$\langle E_T \rangle = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega$$

Обозначим, как мы уже делали ранее,  $\frac{\hbar \omega}{k_B T} = x$ , тогда  $\omega^3 = \frac{k_B^3 T^3 x^3}{\hbar^3}$ , а  $d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$ , таким образом,

$$\langle E_T \rangle = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{x_D} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (6.28)$$

где  $x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$ . Вынося за знак интегрирования постоянные величины, получим следующее выражение для тепловой энергии

$$\langle E_T \rangle = 9N \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 \omega_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (6.29)$$

Дебаевская частота колебаний  $\omega_D$  связана с характеристической температурой Дебая соотношением  $\hbar \omega_D = k_B \theta_D$ . Покажем, что температуру  $\theta_D$  можно связать с величиной силы межатомного взаимодействия. Закон изменения частоты в дебаевском приближении

можно представить как  $\omega = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} k$ . Для одноатомной цепочки в модели Дебая

$\omega_{\max} = \omega_D = \pi \sqrt{\frac{\beta}{m}}$ . С другой стороны,  $\omega_D = \frac{k_B \theta_D}{\hbar}$ , а значит можно записать

$$\frac{k_B \theta_D}{\hbar} = \pi \sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad \text{или} \quad m \theta_D^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{k_B^2} \beta. \quad (6.30)$$

Таким образом, величина коэффициента квазиупругой силы межатомного взаимодействия пропорциональна квадрату характеристической температуры.

Теперь, учитывая, что  $\omega_D = \frac{k_B \theta_D}{\hbar}$ , формулу (6.29) можно переписать в виде

$$\langle E_T \rangle = 9N k_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (6.31)$$

Дифференцируя (6.31) по  $T$ , получим выражение для теплоемкости при постоянном объеме

$$C_V = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\frac{\hbar^2}{k_B T} \omega^4 e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega. \quad (6.32)$$

Учтем, что  $\omega = \frac{k_B T x}{\hbar}$ , тогда

$$E_T = \frac{9N \hbar^2 (k_B T)^5}{\omega_D^3 k_B T^2 \hbar^5} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9N k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6.33)$$

При низких температурах  $\hbar\omega_D \gg k_B T$ , поэтому верхний предел интегрирования в выражении для энергии (6.33) можно положить равным бесконечности, тогда

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} x^3 \sum_{g=1}^{\infty} e^{-gx} dx = 6 \sum_{g=1}^{\infty} \frac{1}{g^4} = \frac{\pi^4}{15},$$

где величина суммы  $\frac{1}{g^4}$  берется из математических таблиц.

Поэтому при низких температурах, когда  $T \ll \theta_D$

$$E_T \approx \frac{3Nk_B T^4}{5\theta_D^3} \pi^4 \quad \text{и} \quad C_V \approx \frac{12Nk_B T^3}{5\theta_D^3} \pi^4 \approx 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \quad (6.34)$$

Таким образом, при низких температурах ход зависимости теплоемкости от температуры согласуется с экспериментом для диэлектриков: теплоемкость  $C_V$  пропорциональна  $T^3$ . Этот закон называют *законом  $T^3$  Дебая*. Он довольно хорошо выполняется при достаточно низких температурах, когда возбуждены лишь акустические колебания. Т. е. возбуждаются именно те колебания, которые можно рассматривать как колебания упругой среды (континуума), описываемые макроскопическими упругими постоянными. Энергии коротковолновых фононов слишком велики, чтобы число таких фононов  $\langle n \rangle$  могло быть заметным при низких температурах.

При высоких температурах  $\hbar\omega \ll k_B T$  и выражение для внутренней энергии тела сводится к классическому закону Дюлонга и Пти следующим образом:

$$E_T = \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \rightarrow \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega^3}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} d\omega = \quad (6.35)$$

$$= \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^2}{(k_B T)^{-1}} d\omega = \frac{3N}{\omega_{\max}^3} k_B T \omega_{\max}^3 = 3Nk_B T, \quad (6.36)$$

$$C_V = 3Nk_B = 3R.$$

Таким образом, при высоких температурах, когда возбуждены все моды оптического спектра, они дают постоянный, не зависящий от температуры вклад в теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ .

Для многих твердых тел спектр колебаний атомов состоит из акустических и оптических ветвей. Как указывалось выше, оптические ветви могут быть охарактеризованы спектром типа эйнштейновского. Поэтому при объяснении экспериментальных данных часто используют спектр, состоящий из комбинации дебаевского и эйнштейновского приближений.

Данные по зависимости теплоемкости от температуры  $C_V$  и характеристической температуре Дебая  $\theta_D$  для некоторых металлов представлены в табл. 6.2. Видно, что для материалов с высокими температурами плавления и высокой прочностью характеристические температуры Дебая высоки, а для более мягких металлов они характеризуются относительно низкими значениями.



Таблица 6.2. Теплоемкость и связь температуры Дебая с механическими свойствами некоторых металлов

$T, K$	$T/\theta_D$	$\frac{C_V, Дж}{моль \cdot K}$	Свойства материала	Материал	$\theta_D, K$
1	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Материалы с высокой температурой плавления и высокой прочностью	вольфрам молибден хром	450 400 630
5	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$			
10	$6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$			
50	$3 \cdot 10^{-2}$	50	Более мягкие материалы	медь цинк	343 327
			Мягкие материалы	золото калий	165 91

Для реальных твердых тел температуры, для которых справедливо дебаевское приближение (закон  $T^3$ ), лежат в области температур порядка  $T = \theta_D / 50$ . Как видно из предыдущих рассуждений, для вычисления теплоемкости твердого тела необходимо знание функции плотности фононных состояний  $D(\omega)$ . На практике эту функцию определяют из экспериментальных данных, например методом неупругого рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей. Затем методом компьютерного расчета можно аналитически найти вид  $D(\omega)$ .

#### 2.1.4 Электронная теплоемкость и ее зависимость от температуры

В главе 2 при обсуждении природы металлической связи был сделан вывод о том, что при образовании кристаллической решетки металла валентные электроны обобществляются и положительные атомные остатки (ионы) находятся в атмосфере электронного «газа», который и обеспечивает связь в кристалле. При воздействии внешнего электрического поля эти электроны могут создавать поток, называемый электрическим током, поэтому их называют электронами проводимости. При отсутствии поля электроны не прекращают движения, но оно совершается неупорядоченно. С ростом температуры тела вместе с увеличением амплитуды колебаний ионов в решетке должна

расти и кинетическая энергия электронов проводимости, а значит, они должны давать вклад в суммарную теплоемкость металла.

Если бы электроны вели себя как классические свободные частицы идеального газа и каждый из них делал бы вклад в теплоемкость независимо от остальных, то этот вклад составлял бы  $3/2 k_B T$ . Если в случае диэлектриков при  $T \gg \theta_D$  полная теплоемкость соответствует закону Дюлонга и Пти, т. е. принимает значение  $3R$ , то для металлов, в соответствии с вышесказанным, можно ожидать значения  $(3+3/2)R = 9R/2$  на моль вещества. В этом случае теплоемкость вместо значения  $C_V \approx 25$  Дж/(моль·К) даже в случае простого одновалентного металла составляла бы значение примерно 37,8 Дж/(моль·К). Однако эксперименты показали, что в действительности теплоемкость металлов при высоких температурах мало отличается от теплоемкости диэлектриков. Следовательно, оценка вклада электронов проводимости в удельную теплоемкость не может быть проведена на основе классической теории.

Согласно квантовой теории теплоемкость электронного газа при низких температурах пропорциональна первой степени температуры, т. е. зависит от температуры линейно:

$$C_V^{эл} = \gamma T, \text{ где } \gamma = \frac{\pi^2 N^{1/3}}{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2} k_B m_e \quad (6.37)$$

где  $m_e$  – масса электрона.

Численное значение коэффициента  $\gamma$  в уравнении (6.37) обычно составляет около  $4 \cdot 10^{-4}$  Дж/(моль·К<sup>2</sup>), и, следовательно, при комнатной температуре вклад электронов в полную теплоемкость составляет примерно  $12,6 \cdot 10^{-2}$  Дж/(моль·К). Эта величина очень мала по сравнению со значением решеточной теплоемкости, даваемым законом Дюлонга и Пти.

При достаточно низких температурах (обычно ниже 4 К) доля теплоемкости электронного газа в металлах ( $C_V^{эл}$ ) превышает долю решеточной теплоемкости ( $C_V^{реш}$ ) и становится определяющей. В основе данного вывода лежит тот факт, что электронная теплоемкость уменьшается с температурой линейно, а решеточная – по закону  $T^3$ . Это дает возможность для экспериментального определения коэффициента  $\gamma$  в формуле (6.37) путем измерений теплоемкости при очень низких температурах.

Из изложенного следует, что при температурах много ниже  $\theta_D$  полная теплоемкость металла может быть представлена в виде

$$C_V = C_V^{реш} + C_V^{эл} = \alpha T^3 + \gamma T, \quad (6.38)$$

где коэффициент  $\alpha$  – постоянная величина.

Если представить формулу (6.38) в виде

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \alpha T^2, \quad (6.39)$$

то график зависимости  $C_V/T$  от  $T^2$  будет представлять собой прямую (рис. 6.5), причем пересечение этой прямой с осью ординат даст значение коэффициента  $\gamma$ , а наклон прямой – величину  $\alpha$ .

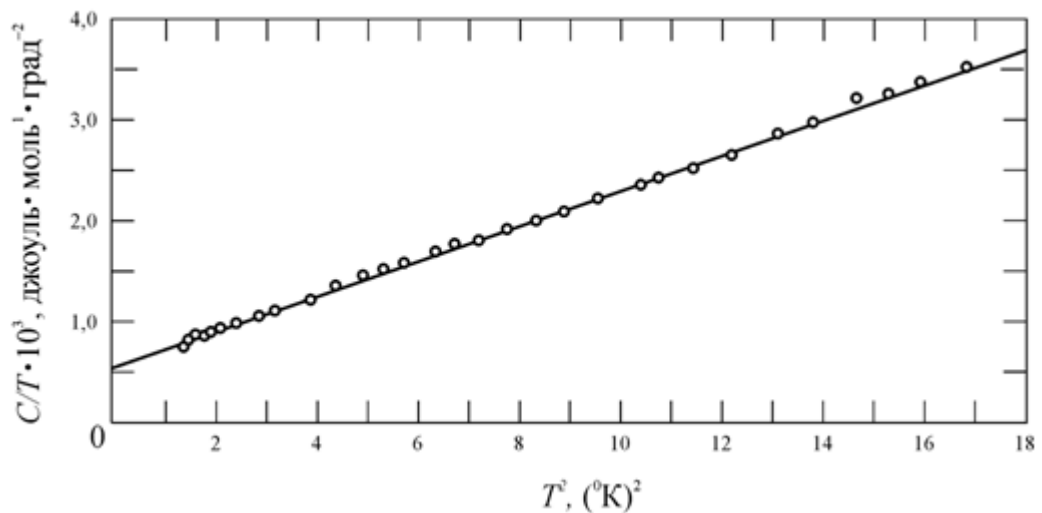


Рис. 6.5. Зависимость  $C_v/T$  от  $T^2$  для металлического серебра [27]

Определив значение  $\alpha$ , по формуле (6.39) вычисляем характеристическую температуру Дебая  $\theta_D$ .

Как уже было сказано выше, при низких температурах теплоемкость, обусловленная электронами, больше теплоемкости решетки, а при высоких – значительно меньше. Однако при достаточно высоких температурах электронная теплоемкость может вновь стать весьма значительной, т. к. теплоемкость решетки, достигнув  $25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ , при дальнейшем увеличении температуры (выше температуры Дебая  $\theta_D$ ) уже не увеличивается. Большинство металлов плавится до того, как электронная теплоемкость достигнет заметной величины, однако именно электронная теплоемкость ответственна за медленное линейное возрастание полной теплоемкости (рис. 6.1) при высоких температурах, в то время как решеточная теплоемкость в этой области температур уже практически не меняется.

### 2.1.5 Ангармонизм колебаний атомов и тепловое расширение

При рассмотрении тепловых колебаний в выражении для потенциальной энергии (5.11) мы ограничились лишь второй производной по межатомным расстояниям. В этом (гармоническом) приближении выполняется закон Гука, а тепловое расширение необъяснимо. Кроме того, в гармоническом приближении:

- равны между собой адиабатические и изотермические упругие постоянные и они не зависят от давления и температуры;
- теплоемкость при высоких температурах перестает зависеть от температуры и  $C_p = C_v$ ;
- упругие волны в решетке не взаимодействуют друг с другом и со временем не изменяют свою форму.

В реальных телах ни одно из этих следствий гармонического приближения точно не выполняется.

Учет производных третьего и более высокого порядков в выражении (5.11) соответствует *ангармоническому приближению*.

*Ангармонизм колебаний* атомов приводит к тому, что силовые постоянные, характеризующие величину сил межатомной связи, зависят от амплитуды колебаний, а значит, и частота начинает зависеть от амплитуды смещений. Ангармонизм ведет и к возникновению таких явлений, как тепловое расширение и взаимодействие фононов.

Взаимодействие двух фононов можно, с одной стороны, рассматривать как процесс рассеяния одной волны на периодических неоднородностях, созданных другой волной, с

другой – как рассеяние двух частиц при их взаимодействиях друг с другом. В результате взаимодействия фононов с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  возникает третий фонон с частотой  $\omega_1 + \omega_2$ . Его возникновение происходит в соответствии с законом сохранения энергии и импульса. Трехфононные процессы связаны с кубическими членами разложения потенциальной энергии. Вероятность протекания четырехфононных и более процессов уже много меньше, чем трехфононных. Взаимодействие фононов с передачей энергии от одного к другому фонону возможно только в том случае, когда частотный спектр, являющийся в гармоническом кристалле суммой  $\delta$ -функций, становится непрерывным в некоторой области вблизи основной частоты  $\omega_i$ , т. е.  $\delta$ -функции размываются и перекрываются. Чем выше ангармонизм, тем выше перекрывание и тем больше вероятность взаимодействия между фононами, а значит, тем быстрее устанавливается тепловое равновесие. Степень ангармонизма в решетке особенно мала в области низких температур, где и применима фононная модель, поэтому удобно сохранить представление о практически идеальном газе фононов, приписывая каждому фонону эффективное сечение рассеяния. Коэффициент *фонон-фононного рассеяния*  $\mu_{\phi-\phi}$  для модели взаимодействующих фононов, имеющих определенный размер, можно выразить соотношением

$$\mu_{\phi-\phi} = \pi \gamma^2 \langle n_q \rangle, \quad (6.40)$$

где  $\langle n_q \rangle$  – средняя плотность фононов,  $\gamma$  – коэффициент ангармонизма, определяемый

$$\gamma = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r=r_0}$$

величиной кубической производной от потенциальной энергии (6.3)

Длина свободного пробега фонона  $l_\phi$  обратно пропорциональна величине коэффициента фонон-фононного рассеяния  $\mu_{\phi-\phi}$ . При понижении температуры длина свободного пробега  $l_\phi$  резко возрастает вследствие сильного уменьшения плотности фононов  $\langle n_q \rangle$ . Это явление называется эффектом *вымораживания фононов*, и оно приводит к уменьшению теплоемкости.

С учетом кубического члена в разложении потенциальной энергии взаимодействия атомов в ряд Тейлора (5.11) связан также эффект теплового расширения твердых тел, что приводит к выражению для разности теплоемкостей при постоянном давлении и температуре (6.1).

Обозначим, как было сделано в главе 5, смещение атома из положения равновесия через  $u$ , причем  $u = r - r_0$ , где  $r_0$  – равновесное расстояние между атомами, а  $r$  – координата атома в произвольный момент времени.

В гармоническом приближении зависимость потенциальной энергии от смещения  $U(u)$  – параболическая функция:

$$U(u) = U_0 + \frac{\beta u^2}{2}, \quad (6.41)$$

т. е. атом является гармоническим осциллятором и колеблется в симметричной потенциальной яме (рис. 6.6). При увеличении амплитуды колебаний атом переходит на все более высокие уровни энергии  $U = U_r$ . На каждом возбужденном уровне, соответствующем определенной температуре ( $T_1$ ,  $T_2$  и т. д.), расстояние между ветвями параболы (расстояния  $|A_1 B_1|$ ,  $|A_2 B_2|$  и т. д.) определяет удвоенную амплитуду колебаний. Однако значение  $r_0 = x_1 = x_2 = x_3 = \dots$  остается постоянным, т. е. среднее положение атома в решетке при гармонических колебаниях не меняется.

Иначе обстоит дело при учете в разложении потенциальной энергии слагаемого, содержащего куб смещения ( $u^3$ ). При температуре  $T_1$  атом будет отклоняться так же, как

и в случае параболической потенциальной ямы, влево до точки  $A_1$  и вправо до точки  $B_1$  на одинаковые расстояния (рис. 6.7).

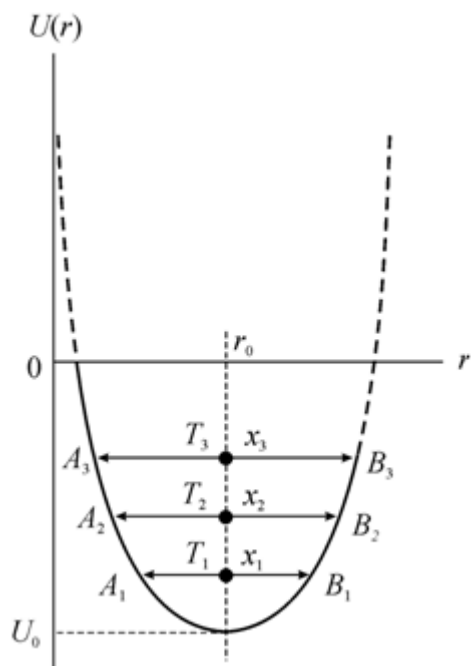


Рис. 6.6. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между двумя атомами от расстояния между ними в гармоническом приближении ( $T_1 < T_2 < T_3$ ) [74]

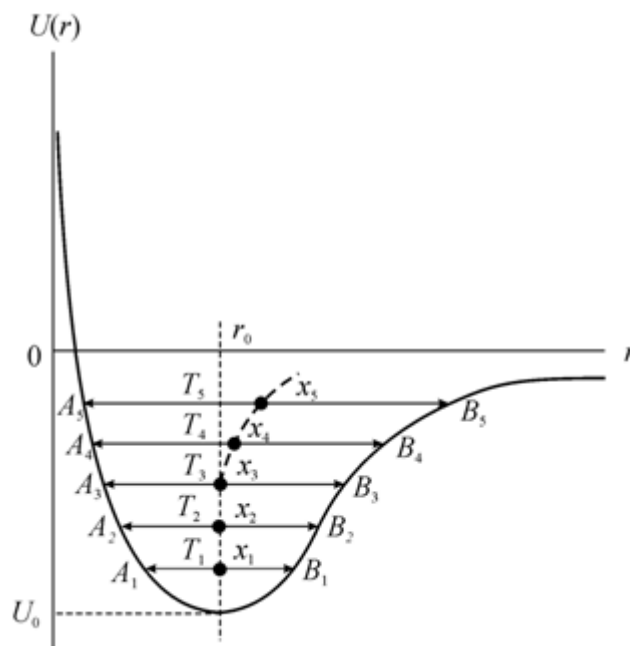


Рис. 6.7. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между двумя атомами с учетом ангармонизма колебаний ( $T_1 < T_2 < T_3 \dots$ ) [74]

При некоторой достаточно заметной температуре (на рисунке это температуры  $T_4$ ,  $T_5$  и т. д.) отклонения атома от положения равновесия  $r_0$  влево и вправо не равны и средние значения  $x_4$ ,  $x_5$  и т. д. будут отвечать значениям  $r$ , отличным от равновесного  $r_0$ . Потенциальная энергия при увеличении  $r$  меняется медленнее, чем по гармоническому закону, и  $U(-u) - U_0 > U(u) - U_0$ . Ограничиваясь третьей производной, потенциальную энергию  $U(u) = U(r) - U(r_0)$  можно представить в виде

$$U(u) = \frac{\beta u^2}{2} - \frac{\gamma u^3}{3}, \quad (6.42)$$

где коэффициент  $\gamma > 0$ . Коэффициент  $\gamma$  в уравнении (6.42) определяет степень отклонения  $U(r)$  от параболической зависимости и называется (как указано выше) коэффициентом ангармонизма. Сила, действующая на осциллятор при его отклонении от положения равновесия в ангармоническом приближении, будет иметь вид

$$F(u) = -\frac{\partial U}{\partial u} = -\beta u + \gamma u^2. \quad (6.43)$$

Таким образом, при увеличении амплитуды колебаний осциллятора с возрастанием температуры происходит увеличение среднего по времени значения его равновесной координаты, т. е. происходит тепловое расширение твердого тела.

Для описания теплового расширения твердого тела можно воспользоваться приближенной моделью, в которой решетка заменена на совокупность ангармонических осцилляторов.

Свяжем коэффициент теплового расширения  $\alpha$  (который присутствует в выражении для удлинения тела  $L = L_0(1 + \alpha T)$ ) с коэффициентом ангармонизма  $\gamma$ . Относительное изменение размера тела при нагревании равно отношению среднего значения отклонения атома от равновесного положения  $\langle u \rangle$  к значению равновесного расстояния между соседними атомами  $r_0$ :

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\langle u \rangle}{r_0} = \alpha T \quad (6.44)$$

Найдем величину среднего значения отклонения атома от положения равновесия  $\langle u \rangle$

$$\langle u \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u \cdot f(u) du \quad (6.45)$$

где функция  $f(u)$  представляет собой вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину смещения  $u$ . По Больцману эта вероятность равна

$$f(u) = A \exp\left(-\frac{U(u) - U_0}{k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T} + \frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right), \quad (6.46)$$

где  $A$  – коэффициент нормировки.

Поскольку  $\gamma$  – малая величина, то разложив  $\exp\left(\frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right)$  в ряд и ограничиваясь двумя первыми слагаемыми, можно записать

$$f(u) = A \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right) \quad (6.47)$$

Коэффициент нормировки  $A$  в уравнении (6.47) найдем из условия  $\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1$ . Тогда

$$A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right) du = 1 \quad (6.48)$$

Второй интеграл в выражении (6.48) будет равен нулю, поскольку подынтегральная функция нечетная.

Обозначим  $\frac{\beta}{2k_B T} = a^2$ , тогда, пользуясь табличными значениями интегралов, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \quad (6.49)$$

Таким образом,  $A \frac{\sqrt{\pi}}{a} = 1$ , следовательно,  $A = \frac{a}{\sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k_B T}}$ .

Среднее значение отклонения атома от положения равновесия будет равно:

$$\begin{aligned}
\langle u \rangle &= A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \left(u + \frac{\gamma u^4}{3k_B T}\right) du = \\
&= A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \frac{\gamma u^3}{3k_B T} du = \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{3k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) u^4 du = \\
&= \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{3k_B T} \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^5} = \frac{\gamma}{k_B T} \frac{4k_B^2 T^2}{4\beta^2} = \frac{\gamma}{\beta^2} k_B T,
\end{aligned} \tag{6.50}$$

т. к.  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) u^4 du = \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^5}$

Таким образом, среднее смещение атомов от положения равновесия при нагревании пропорционально температуре и коэффициенту ангармонизма  $\gamma$ , и обратно

пропорционально квадрату коэффициента квазиупругой силы. Подставив формулу (6.44), получим для относительного удлинения тела при нагревании  $\langle u \rangle = \frac{\gamma}{\beta^2} k_B T$  в

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\gamma k_B T}{\beta^2 r_0} = \alpha T \tag{6.51}$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{\gamma k_B}{\beta^2 r_0} \tag{6.52}$$

Уравнение (6.52) свидетельствует о том, что коэффициент теплового расширения  $\alpha$  прямо пропорционален постоянной ангармонизма  $\gamma$ , причем знаки их совпадают. Знак  $\alpha$  определяется характером асимметрии потенциальной энергии  $U(r)$  вблизи положения равновесия. Если ветвь при  $r < r_0$  меняется круче, чем при  $r > r_0$ , то при нагревании тело расширяется, если наоборот, то сжимается. Если ветви симметричны, размеры тела не изменяются.

Формула (6.44) справедлива для поликристаллических тел, и  $\alpha$  здесь средний коэффициент линейного теплового расширения. Монокристаллы, как мы уже выяснили в главах 1 и 3, обладают анизотропией свойств, а следовательно, и коэффициент линейного расширения для различных направлений внутри кристалла в общем случае будет иметь различные значения. Если из монокристалла выточить шар, а затем нагреть или охладить его, то при изменении температуры монокристалл потеряет сферическую форму и превратится в трехосный эллипсоид, оси которого связаны с кристаллографическими осями координат кристалла. Коэффициенты теплового расширения по трем кристаллографическим осям называются главными коэффициентами теплового расширения кристалла (они обозначаются буквами  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ). В табл. 6.3 [78] приводятся главные коэффициенты теплового расширения для некоторых кристаллов, у которых анизотропия выражена особенно ярко.

Таблица 6.3. Коэффициенты теплового расширения для ряда кристаллов с сильно выраженной анизотропией

Кристалл	Сингония	Температура, К	$\alpha_1 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_3 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
Гипс	Моноклинная	313	1,6	42	29
		60		-2	55
Цинк	Гексагональная	150		8	65
		300		13	64
Кальцит	Ромбоэдрическая	313		-5,6	25

Из табл. 6.3 видно различие в главных коэффициентах расширения у ряда кристаллов весьма значительно, а у некоторых кристаллов (при определенной температуре) наблюдается даже отрицательное значение  $\alpha$ . Последнее означает, что такой кристалл при нагревании расширяется по одной из осей и сжимается по двум другим осям. Детальное описание анизотропии теплового расширения кристалла дается *фигурами расширения*. На рис. 6.8 изображена фигура расширения для кристалла нафталина. Здесь  $A_I$ ,  $A_{II}$  и  $A_{III}$  – оси симметрии фигуры расширения, а  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  – кристаллографические оси кристалла.

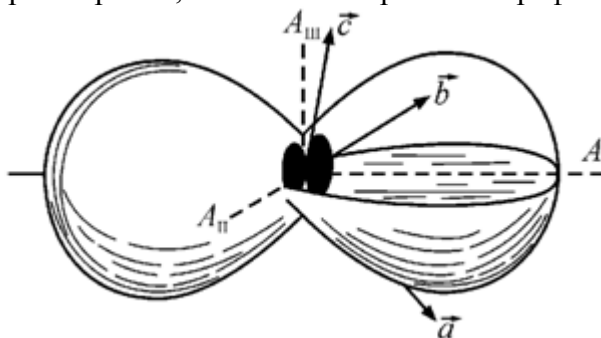


Рис. 6.8. Фигура расширения для кристалла нафталина [48]

Величина коэффициента теплового расширения в данном направлении соответствует длине радиус-вектора, проведенного из начала координат в этом направлении до границы поверхности фигуры расширения. Значения коэффициента теплового расширения для некоторых металлов приведены в табл. 6.4 [98], а на рис. 6.9 показаны кривые зависимости коэффициента расширения от температуры для трех оксидных соединений.



Таблица 6.4. Значения коэффициента линейного теплового расширения для некоторых металлов

Металл	$\alpha \left[ (1/\text{K}) \cdot 10^6 \right]$ Температура	
	300 К	800 К
алюминий	23,2	33,8
Медь	16,8	20,0
Золото	14,1	16,5
Никель	12,7	16,8
Серебро	19,2	23,4
Вольфрам	4,5	4,8

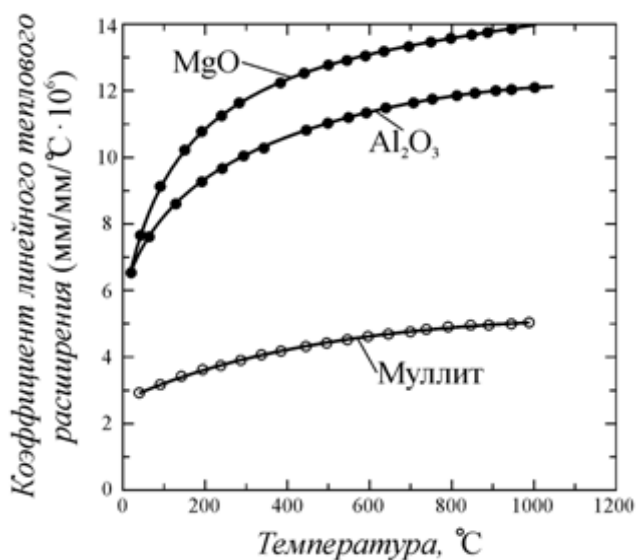


Рис. 6.9. Коэффициент линейного теплового расширения как функция температуры для трех оксидов MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и муллита (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>) [98]

Из табл 6.4 и рис. 6.9 видно, что коэффициент теплового расширения металлов и некоторых оксидных соединений уменьшается с уменьшением температуры.