

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

НОВГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ЯРОСЛАВА МУДРОГО

М. А. Захаров

**ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ:
ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ И
АНГАРМОНИЗМЫ**

Учебно-методическое пособие

ВЕЛИКИЙ НОВГОРОД

2007

УДК 544.223

3-38

Печатается по решению

РИС НовГУ

Рецензент

кандидат физико-математических наук, доцент **В. Н. Петров**

Захаров М. А.

3-38 Динамика кристаллической решетки: гармоническое приближение и ангармонизмы. Учеб.-метод. пособие / НовГУ им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород, 2007. – 48 с.

Пособие состоит из трех глав и приложения. В первой главе рассматривается классическая теория гармонического кристалла. В частности, обсуждаются недостатки теории статической решетки, основные положения гармонического приближения, выводится закон Дюлонга—Пти, а также рассматривается динамика простых решеток и сложных кристаллических структур. Вторая глава посвящена основам квантовой теории гармонического кристалла. Выводится общее выражение для теплоемкости и его предельные случаи, рассматриваются интерполяционные схемы Эйнштейна и Дебая, а также устанавливается связь между этими моделями. В третьей главе излагается теория ангармонического кристалла Ми—Грюнайзена. В приложении рассматривается задача о гармоническом осцилляторе на основе формализма операторов рождения и уничтожения.

Пособие может быть использовано студентами, аспирантами и преподавателями при изучении курсов «Введение в физику твердого тела», «Кристаллофизика», «Кристаллохимия», «Квантовая теория твердого тела».

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 07-02-96424-р_центр_а; 07-03-96423-р_центр_а; 07-08-96439-р_центр_а).

УДК 544.223

© Новгородский государственный
университет, 2007

© М. А. Захаров, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Классическая теория гармонического кристалла	5
1.1. Недостатки теории статической решетки	5
1.2. Основные положения гармонического приближения	6
1.3. Закон Дюлонга—Пти	10
1.4. Динамика одномерной решетки Бравэ	13
1.5. Динамика линейной решетки с базисом	17
2. Квантовая теория гармонического кристалла	22
2.1. Общие выражения для внутренней энергии	22
2.2. Теплоемкость при высоких температурах	25
2.3. Теплоемкость при низких температурах	25
2.4. Интерполяционная схема Эйнштейна	28
2.5. Интерполяционная схема Дебая	29
2.6. Плотность фононных уровней	34
2.7. Связь характеристических температур Дебая и Эйнштейна	35
3. Теория ангармонического кристалла	36
3.1. Недостатки гармонического приближения	36
3.2. Уравнение состояния Ми—Грюнайзена	39
3.3. Уравнения Грюнайзена	42
Приложение	43
Литература	48

ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие посвящено классической и квантовой теориям динамики кристаллической решетки в гармоническом и ангармоническом приближениях. В его основе лежит ряд лекций, прочитанных автором за последние 10 лет студентам физических и химических специальностей Новгородского государственного университета в рамках курсов «Введение в физику твердого тела», «Кристаллофизика», «Кристаллохимия» и «Квантовая теория твердого тела».

Пособие состоит из трех глав и приложения. В первой главе рассматривается классическая теория гармонического кристалла. В частности, обсуждаются недостатки теории статической решетки, основные положения гармонического приближения, выводится закон Дюлонга—Пти, а также рассматривается динамика простых решеток и сложных кристаллических структур. Вторая глава посвящена основам квантовой теории гармонического кристалла. Выводится общее выражение для теплоемкости и его предельные случаи, рассматриваются интерполяционные схемы Эйнштейна и Дебая, а также устанавливается связь между этими моделями. В третьей главе излагается теория ангармонического кристалла Ми—Грюнайзена. Наконец, в приложение вынесена задача о гармоническом осцилляторе, решение которой строится на основе формализма операторов рождения и уничтожения.

Не смотря на стремление сделать пособие «самодостаточным» и не требующем привлечения дополнительных литературных источников при первичном знакомстве с динамикой кристаллической решетки, считаю необходимым обратить внимание читателя на ряд монографий [1–13], влияние которых было существенным при написании данного пособия. Надеюсь, что знакомство с этими книгами будет полезным при более детальном изучении различных областей физики и химии твердого тела, а также смежных дисциплин.

1. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

1.1. НЕДОСТАТКИ ТЕОРИИ СТАТИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Задача исследования динамики кристаллической решетки обусловлена излишней грубостью модели статической решетки как с точки зрения классической интерпретации твердых тел, так и с квантово-механических позиций. Действительно, согласно классическим представлениям, статическая решетка существует только при нулевой температуре. При отличных от нуля температурах каждый ион должен иметь некоторую тепловую энергию и, следовательно, совершать финитные движения в окрестности своего положения равновесия. В квантовой теории модель статической решетки оказывается не верной даже при абсолютном нуле, поскольку в кристаллах существуют нулевые колебания. Указанные причины лежат в основе ряда недостатков теории статической решетки, которые кратко перечислим ниже.

- Теплоемкость кристалла

Согласно модели статической решетки, температурная зависимость теплоемкости должна носить линейный характер. В действительности линейная зависимость теплоемкости наблюдается в интервале температур до 10 К, выше которой $C_V \sim T^3$. Причина такого несоответствия кроется в том, что наряду с электронными степенями свободы, вклад в теплоемкость (по закону T^3) дают ионные степени свободы, которые в рамках модели статической решетки не учитываются.

- Тепловое расширение кристалла

Равновесная плотность твердого тела зависит от температуры. При этом принципиальную роль в тепловом расширении кристаллов играют ионные степени свободы.

- Плавление кристалла

Очевидно, что с ростом температуры амплитуды колебаний атомов возрастают, что также никак не укладывается в рамки статической модели.

- Тепло- и электропроводность в металлах

В идеальном периодическом потенциале электрон не испытывает столкновений, и, следовательно, электро- и теплопроводность такого металла должны были бы быть бесконечными. Причина конечной электро- и теплопроводности металлов может быть объяснена при учете рассеяния электронов, обусловленного отклонениями от идеальной периодичности, возникающими в решетке из-за тепловых колебаний ионов.

- Нарушение закона Видемана—Франца

Нарушение данного закона при промежуточных температурах может быть легко объяснено в теории рассеяния электронов на колебаниях решетки.

- Теплопроводность диэлектриков

Диэлектрики, будучи электрическими изоляторами, тем не менее проводят тепло. При этом теплопроводность диэлектриков обусловлена в первую очередь решеточными степенями свободы.

- Распространение звука

Наряду со слабой теплопроводностью, диэлектрики проводят так же звуковые волны в виде вибраций ионной решетки. В случае статической решетки диэлектрики были бы акустическими изоляторами.

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Пусть $\vec{R}$ – произвольный вектор трансляций некоторой решетки Бравэ. Если ионы кристаллической решетки покоятся, то радиус-векторы $\vec{r}$, определяющие мгновенные положения ионов, совпадают с векторами трансляций, т.е.

$$\vec{r} = \vec{R}, \quad (2.1)$$

а тепловая энергия кристалла с учетом только парных взаимодействий имеет вид

$$U^{eq} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \Phi(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} \Phi(\vec{R}), \quad (2.2)$$

где $\Phi(\vec{R} - \vec{R}')$ – потенциал парного взаимодействия частиц, находящихся в узлах $\vec{R}$ и $\vec{R}'$ соответственно;

N – число ионов в кристаллической решетке.

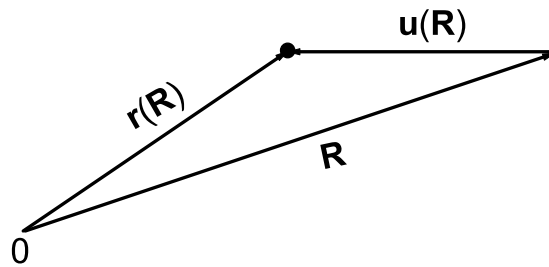


Рис.1.

Положим, что ионы совершают колебания вблизи положений равновесия $\vec{R}$ и $\vec{u}(\vec{R})$ – вектор смещения атома из узла решетки $\vec{R}$ (см. Рис. 1). Будем также считать, что колебания атомов являются *малыми*, т.е.

$$|\vec{u}(\vec{R})| \ll |\vec{R}|, \quad (2.3)$$

(в дальнейшем условие малости колебаний (2.3) будет уточнено) и каждый атом связан со своим узлом решетки Бравэ $\vec{R}$, т.е. миграция атомов не рассматривается. Тогда мгновенное положение иона будет определяться радиус-вектором

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}), \quad (2.4)$$

а тепловая энергия решетки будет иметь вид

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \Phi(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \Phi(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')). \quad (2.5)$$

Наконец, гамильтонова функция решетки

$$H = \sum_{\vec{R}} \frac{P^2(\vec{R})}{2m} + U, \quad (2.6)$$

где первое слагаемое представляет собой кинетическую энергию системы, здесь m – масса частицы,

$\vec{P}(\vec{R})$ – импульс.

Используя условие малости колебаний (2.3), можно разложить тепловую энергию решетки в ряд по малому параметру. При этом из выражения (2.5) следует, что условие (2.3) является слишком жестким, т.к. достаточно потребовать, чтобы

$$|\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')| \ll |\vec{R} - \vec{R}'|. \quad (2.7)$$

Последнее соотношение является уточненным условием малости колебаний, которым будем пользоваться в дальнейшем.

Применяя стандартное разложение

$$f(\vec{r} + \vec{a}) = f(\vec{r}) + \vec{a} \nabla f(\vec{r}) + \frac{1}{2!} (\vec{a} \nabla)^2 f(\vec{r}) + \frac{1}{3!} (\vec{a} \nabla)^3 f(\vec{r}) + \dots \quad (2.8)$$

к тепловой энергии (2.5), имеем

$$U = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R} \neq 0} \Phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} (\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \nabla \Phi(\vec{R} - \vec{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \left[(\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \nabla \right]^2 \Phi(\vec{R} - \vec{R}') + \dots, \quad (2.9)$$

где нулевой член разложения совпадает с энергией статической решетки (2.2), а поправки высших порядков связаны с тепловыми колебаниями решетки.

Рассмотрим линейный член в разложении (2.9). Прежде всего заметим, что величина $-\nabla \Phi(\vec{R} - \vec{R}')$ характеризует силу взаимодействия частиц, находящихся в узлах $\vec{R}$ и $\vec{R}'$, а $-\sum_{\vec{R}'} \nabla \Phi(\vec{R} - \vec{R}')$ является

равнодействующей всех сил, действующей на атом находящийся в положении равновесия, т.е. в точке $\vec{R}$. Поскольку суммарная сила, действующая на ион, находящийся в положении равновесия, равна нулю, следовательно линейные члены в разложении (2.9) также обращаются в нуль. Тем самым, первой не исчезающей поправкой в (2.9) является квадратичный (по смещениям) член, который называется *гармоническим*. При этом поправки более высокого порядка малости, чем квадратичная, называются *ангармоническими* членами.

Таким образом, в гармоническом приближении, т.е. при учете только гармонических членов в разложении типа (2.9), тепловая энергия кристаллической решетки содержит два слагаемых – энергию статической решетки и гармоническую энергию, т.е.

$$U = U^{eq} + U^{harm}, \quad (2.10)$$

где

$$U^{harm} = \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\mu, \nu=x, y, z} \left[u_{\mu}(\vec{R}) - u_{\mu}(\vec{R}') \right] \Phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot \left[u_{\nu}(\vec{R}) - u_{\nu}(\vec{R}') \right], \quad (2.11)$$

здесь

$$\Phi_{\mu\nu}(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \Phi(\vec{r})}{\partial r_{\mu} \partial r_{\nu}}. \quad (2.12)$$

Гармоническую потенциальную энергию принято записывать не в виде (2.11), а в более общей форме:

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\mu, \nu=x, y, z} u_{\mu}(\vec{R}) D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') u_{\nu}(\vec{R}'), \quad (2.13)$$

где величина

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') = \delta_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} \Phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}'') - \Phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}'), \quad (2.14)$$

называется *матрицей силовых коэффициентов* и зависит от конкретных механизмов парного взаимодействия в кристалле.

1.3. ЗАКОН ДЮЛОНГА–ПТИ

Плотность тепловой энергии кристалла *и* в классическом приближении описывается выражением

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (3.1)$$

где V – объем системы,

T – температура,

k_B – постоянная Больцмана,

H – гамильтонова функция типа (2.6),

$d\Gamma$ – элемент объема фазового пространства, причем

$$d\Gamma = \prod_{\vec{R}} d\vec{u}(\vec{R}) d\vec{P}(\vec{R}) = \prod_{\vec{R}, \mu=x,y,z} du_{\mu}(\vec{R}) dP_{\mu}(\vec{R}). \quad (3.2)$$

Соотношение (3.1) перепишем в виде

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H}. \quad (3.3)$$

Введем новые переменные

$$\vec{u}(\vec{R}) = \beta^{-\frac{1}{2}} \vec{\tilde{u}}(\vec{R}), \quad \vec{P}(\vec{R}) = \beta^{-\frac{1}{2}} \vec{\tilde{P}}(\vec{R}). \quad (3.4)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} d\vec{u}(\vec{R}) &\equiv du_x(\vec{R}) du_y(\vec{R}) du_z(\vec{R}) = \beta^{-\frac{3}{2}} d\vec{\tilde{u}}(\vec{R}), \\ d\vec{P}(\vec{R}) &\equiv dP_x(\vec{R}) dP_y(\vec{R}) dP_z(\vec{R}) = \beta^{-\frac{3}{2}} d\vec{\tilde{P}}(\vec{R}). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
\int d\Gamma e^{-\beta H} &= \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\sum_{\vec{R}} \frac{P^2(\vec{R})}{2m} + U^{eq} + U^{harm} \right) \right] = \\
&= e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} \times \\
&\times \left\{ \int \prod_{\vec{R}} d\vec{u}(\vec{R}) d\vec{P}(\vec{R}) \exp \left[-\sum_{\vec{R}} \frac{\tilde{P}^2(\vec{R})}{2m} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\mu, \nu=x, y, z} \tilde{u}_{\mu}(\vec{R}) D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') \tilde{u}_{\nu}(\vec{R}') \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Заметим, что интеграл в фигурных скобках в выражении (3.6) не зависит явно от температуры и, следовательно, не дает вклада в производную по β после подстановки (3.6) в (3.3). В результате имеем

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{-\beta U^{eq}} \beta^{-3N} \cdot const \right) = \frac{U^{eq}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T, \tag{3.7}$$

или

$$u = u^{eq} + 3nk_B T. \tag{3.8}$$

При $T = 0$ последнее равенство сводится к результату $u = u^{eq}$, получаемому в теории статической решетки. При ненулевой температуре в плотности тепловой энергии возникает дополнительное слагаемое, линейное по T . Чтобы получить температурную зависимость теплоемкости классического гармонического кристалла, необходимо продифференцировать выражение (3.8) по температуре:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = 3nk_B. \tag{3.9}$$

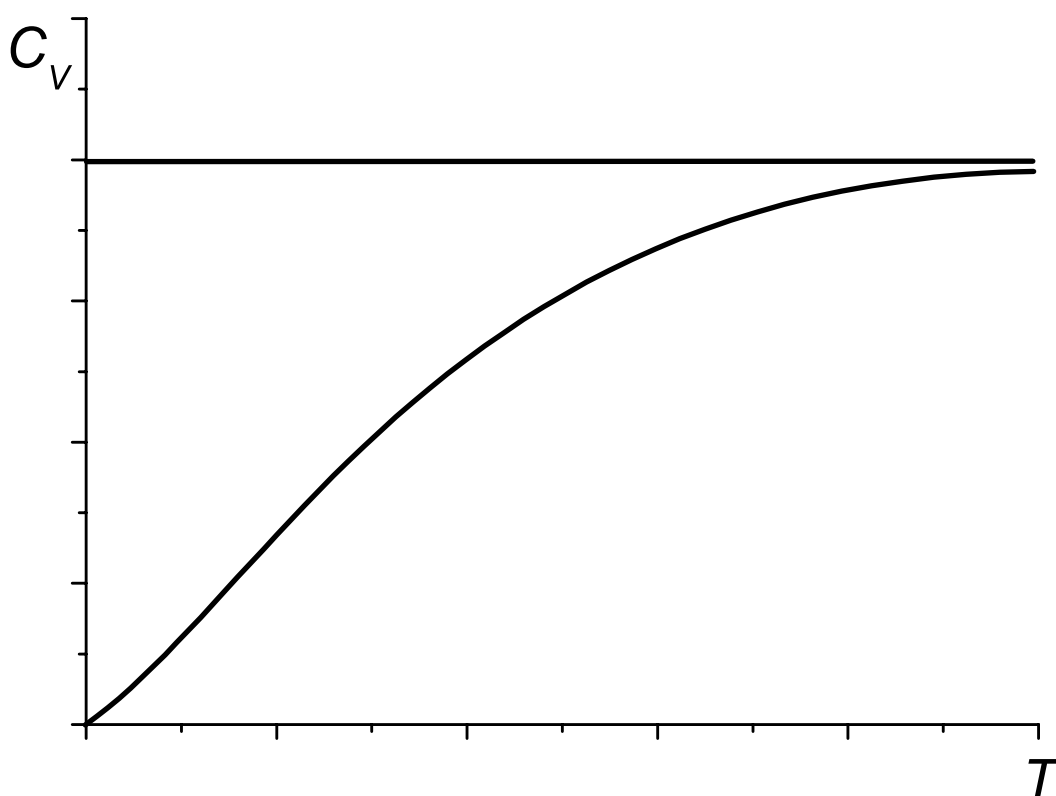


Рис. 2.

Данный результат, согласно которому удельная теплоемкость диэлектриков равна $3k_B$ на один ион, известен как *закон Дюлонга—Пти*. В монокристалле, в котором число ионов на один моль равно числу Авагадро $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$, закон Дюлонга—Пти можно сформулировать в виде

$$c_V^{\text{mol}} = 5.96 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}. \quad (3.10)$$

Сравнение экспериментальных температурных зависимостей некоторых кристаллов с законом Дюлонга—Пти показывает, что при температурах порядка 100 К и выше измеренные теплоемкости довольно близки значению, определяемому классической теорией. Однако, необходимо отметить две особенности (см. Рис.2). Во-первых, при понижении температуры теплоемкость падает гораздо ниже

теоретического значения и, более того, стремится к нулю при нулевой температуре. Во-вторых, даже при высоких температурах значение теплоемкости остается несколько меньшей, чем предсказывает теория Дюлонга—Пти. При этом если второй недостаток может быть объяснен с чисто классических позиций (как нарушение гармонического приближения с ростом температуры), то несоответствие теории Дюлонга—Пти с экспериментальными данными в низкотемпературной области в рамках классических представлений объяснено быть не может и требует привлечения соответствующего квантовомеханического аппарата.

1.4. ДИНАМИКА ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ БРАВЭ

Рассмотрим линейную решетку Бравэ. Пусть в решетке содержится N атомов массы m , отстоящих друг от друга на расстояние a . Тогда вектор трансляции $\vec{R}$, определяющий равновесное положение n -го атома в решетке, будет иметь вид $|\vec{R}| = na$, где n – произвольное целое число. В приближении ближайших соседей гармоническая потенциальная энергия будет иметь вид

$$U^{harm} = \frac{1}{2} K \sum_n [u(na) - u([n+1]a)]^2, \quad (4.1)$$

где $u(na)$ – смещение n -го иона из положения равновесия,

$$K = \Phi''(a),$$

здесь $\Phi(x)$ – энергия взаимодействия двух ионов, находящихся на расстоянии x . Следует отметить, что K является частным случаем матрицы силовых коэффициентов $D_{\mu\nu}$ (см. раздел 1.2).

Тогда динамика кристаллической решетки в классическом гармоническом приближении будет описываться следующей системой N уравнений движения

$$m\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)}, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (4.2)$$

Подставляя гармоническую потенциальную энергию (4.1) в правую часть уравнений движения (4.2), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} &= \frac{1}{2} K \cdot 2 \sum_s [u(sa) - u([s+1]a)] \left[\frac{\partial u(sa)}{\partial u(na)} - \frac{\partial u([s+1]a)}{\partial u(na)} \right] = \\ &= K [u(na) - u([n+1]a) - u([n-1]a) + u(na)], \end{aligned} \quad (4.3)$$

где использованы очевидные соотношения

$$\frac{\partial u(sa)}{\partial u(na)} = \delta_{s,n}, \quad \frac{\partial u([s+1]a)}{\partial u(na)} = \delta_{s+1,n}, \quad (4.4)$$

здесь $\delta_{s,n}$ – символ Кронекера.

Тогда уравнения движения (4.2) примут вид

$$m\ddot{u}(na) = -K [2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)]. \quad (4.5)$$

Для однозначности решений уравнения (4.5) следует дополнить соответствующими граничными условиями. С этой целью замкнем цепочку в кольцо, потребовав, чтобы N -ый и 0-ой ионы совпадали, т.е.

$$u(0) = u(Na). \quad (4.6)$$

Граничное условие (4.6) называется *условием Борна-Кармана* или *периодическим граничным условием*. Заметим так же, что при $N \gg 1$, радиус кривизны такой цепочки атомов, очевидно, стремится к нулю.

Будем искать решение системы (4.5) в виде

$$u(na, t) = e^{i(kna - \omega t)}. \quad (4.7)$$

Прежде всего потребуем, чтобы решения (4.7) удовлетворяли условиям Борна-Кармана (4.6). Подставляя (4.7) в (4.6), получим

$$e^{ikNa} = 1, \quad (4.8)$$

Откуда

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad (4.9)$$

где n – целое число.

Заметим, что при замене k на $2\pi/a$ смещение $u(na)$, определяемое формулой (4.7), не меняется. Следовательно, существует лишь N различных значений k , дающих физически различные решения типа (4.7). Выберем интервал значений k , равный $2\pi/a$ симметричным образом:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}. \quad (4.10)$$

Здесь следует сделать два пояснения. Во-первых, совокупность разрешенных значений волнового вектора, принадлежащих интервалу (4.10) называется *первой зоной Бриллюэна*. Во-вторых, несмотря на $2N$ решений типа

$$u(na, t) = \begin{cases} \cos(kna - \omega t), \\ \sin(kna - \omega t); \end{cases} \quad (4.11)$$

физически различных только N решений, поскольку решение с синусом есть просто решение с косинусом, сдвинутое по времени на величину $\pi/2\omega$. Таким образом, существует N решений типа действительных или мнимых частей (4.7), которые называются *нормальными модами*.

Обсудим последний вопрос данного раздела, касающийся закона дисперсии, т.е. зависимости циклической частоты нормальных мод ω от волновых чисел k . С этой целью подставим (4.7) в уравнение (4.5). В результате получим

$$-m\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = -K \left[2 - e^{-ika} - e^{ika} \right] e^{i(kna - \omega t)}. \quad (4.12)$$

Отсюда

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos(ka))}{m}} = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (4.13)$$

Чтобы проанализировать полученный закон дисперсии, рассмотрим два предельных случая — длинноволновое и коротковолновое приближения. В длинноволновом приближении (центр первой зоны Бриллюэна ($k \rightarrow 0$)) закон дисперсии (4.13) примет вид:

$$\omega(k) = a\sqrt{\frac{K}{m}}|k|, \quad (4.14)$$

т.е. имеет место линейный закон.

Отсюда следует, что в этом случае групповая скорость $c = \omega/k$ совпадает с фазовой $v = \partial\omega/\partial k$. Подобное совпадение групповой и фазовой скоростей возможно только в случае линейного закона дисперсии и наблюдается, в частности, в упругих средах, не обладающих анизотропией.

В случае коротковолнового приближения (т.е. на границах первой зоны Бриллюэна ($k = \pi/a$)) циклическая частота достигает своего максимального значения:

$$\omega_{\max} = \omega\left(\pm\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{4K}{m}}. \quad (4.15)$$

При этом групповая скорость уменьшается до нуля. Схематический график закона дисперсии линейной решетки Бравэ приведен на Рис.3.

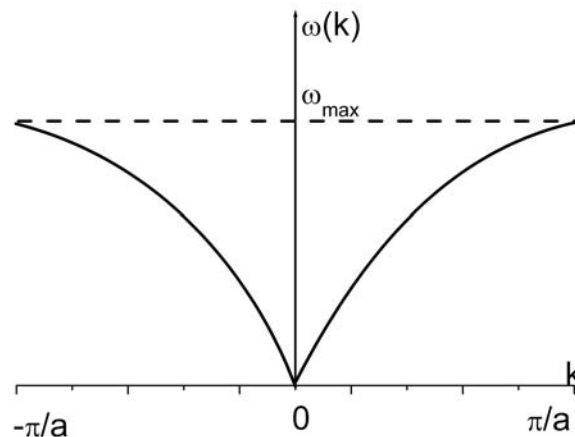


Рис 3.

Подводя итог данному разделу, кратко сформулируем основные отличия закона дисперсии линейного одноатомного кристалла от бездисперсионной среды (упругого континуума).

Во-первых, существует лишь дискретный набор циклических частот нормальных мод, могущих существовать в кристалле.

Во-вторых, для анизотропных сред характерен, вообще говоря, нелинейный закон дисперсии.

В-третьих, элементарные возбуждения с частотой большей, чем $\sqrt{4K/m}$ не могут распространяться в рассматриваемом кристалле.

1.5. ДИНАМИКА ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ С БАЗИСОМ

Рассмотрим линейную кристаллическую решетку, содержащую два иона в элементарной ячейке, равновесные положения которых na и $na+d$. Условимся считать, что все ионы идентичные, а также предположим, что $n < a/2$. Последнее неравенство означает, что сила взаимодействия больше для пар ионов с расстоянием d , чем для пары ионов с расстоянием $(a-d)$ (т.к. $d < a-d$). Это означает, что в приближении ближайших соседей возникает не одна силовая константа, а две, которые будем обозначать K и σ , причем $K > \sigma$. Тогда гармоническая потенциальная энергия линейной решетки с двухатомным базисом в приближении ближайших соседей может быть записана в виде

$$U^{harm} = \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{\sigma}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1([n+1])]^2, \quad (5.1)$$

где индексы “1” и “2” указывают на соответствующий номер подрешетки.

Запишем $2N$ уравнений движения, определяющих динамику рассматриваемой решетки,

$$m\ddot{u}_1(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)}, \quad m\ddot{u}_2(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)}, \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (5.2)$$

Из соотношения (5.1) получим

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)} &= \frac{K}{2} 2 \sum_s [u_1(sa) - u_2(sa)] \left[\frac{\partial u_1(sa)}{\partial u_1(na)} - \frac{\partial u_2(sa)}{\partial u_1(na)} \right] + \\
&+ \frac{\sigma}{2} 2 \sum_s [u_2(sa) - u_1([s+1]a)] \left[\frac{\partial u_2(sa)}{\partial u_1(na)} - \frac{\partial u_1([s+1]a)}{\partial u_1(na)} \right] = \\
&= K[u_1(na) - u_2(na)] + \sigma[u_1(na) - u_2([n-1]a)], \\
\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)} &= \frac{K}{2} 2 \sum_s [u_1(sa) - u_2(sa)] \left[\frac{\partial u_1(sa)}{\partial u_2(na)} - \frac{\partial u_2(sa)}{\partial u_2(na)} \right] + \\
&+ \frac{\sigma}{2} 2 \sum_s [u_2(sa) - u_1([s+1]a)] \left[\frac{\partial u_2(sa)}{\partial u_2(na)} - \frac{\partial u_1([s+1]a)}{\partial u_2(na)} \right] = \\
&= K[u_2(na) - u_1(na)] + \sigma[u_2(na) - u_1([n-1]a)],
\end{aligned} \tag{5.3}$$

где использованы очевидные соотношения

$$\frac{\partial u_1(sa)}{\partial u_1(na)} = \delta_{s,n}, \quad \frac{\partial u_2(sa)}{\partial u_2(na)} = \delta_{s,n}, \quad \frac{\partial u_1(sa)}{\partial u_2(na)} \equiv 0, \quad \frac{\partial u_2(sa)}{\partial u_1(na)} \equiv 0. \tag{5.4}$$

Будем искать решения уравнений движения (5.2) в виде

$$u_1(na) = \varepsilon_1 e^{i(kna - \omega t)}, \quad u_2(na) = \varepsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}, \tag{5.5}$$

удовлетворяющих соответствующим граничным условиям Борна-Кармана. Как и в случае линейной решетки Бравэ периодические граничные условия вновь приводят к N неэквивалентным значениям волновых чисел k , принадлежащих первой зоне Бриллюэна.

Подставляя решение (5.5) в уравнения движения (5.2), получим

$$\begin{aligned}
m\ddot{u}_1(na) &= -K[u_1(na) - u_2(na)] - \sigma[u_1(na) - u_2([n-1]a)], \\
m\ddot{u}_2(na) &= -K[u_2(na) - u_1(na)] - \sigma[u_2(na) - u_1([n+1]a)].
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
[m\omega^2 - (K + \sigma)]\varepsilon_1 + (K + \sigma \cdot e^{-ika})\varepsilon_2 &= 0, \\
(K + \sigma \cdot e^{ika})\varepsilon_1 + [m\omega^2 - (K + \sigma)]\varepsilon_2 &= 0.
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Система однородных уравнений (5.7) имеет нетривиальное решение, если обращается в нуль детерминант, составленный из коэффициентов, т.е.

$$\left[m\omega^2 - (K + \sigma) \right]^2 = \left| K + \sigma \cdot e^{ika} \right|^2 = K^2 + \sigma^2 + 2K\sigma \cos(ka), \quad (5.8)$$

причем

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \mp \frac{K + \sigma \cdot e^{ika}}{\left| K + \sigma \cdot e^{ika} \right|}. \quad (5.9)$$

Заметим, что для каждого из N разрешенных значений волновых чисел существует 2 решения, что дает в совокупности $2N$ нормальных мод. Их количество естественным образом совпадает с $2N$ степеней свободы рассматриваемого кристалла.

Нижняя ветвь закона дисперсии имеет тот же вид, что и единственная ветвь в законе дисперсии линейной решетки Бравэ. Ее называют *акустической*, поскольку ее линейный характер при малых k характерен для звуковых волн.

Верхняя ветвь закона дисперсии называется *оптической*. Это название обусловлено тем, что длинноволновые оптические моды в ионных кристаллах могут взаимодействовать с электромагнитным излучением, чем и объясняются многие оптические свойства таких кристаллов.

Для анализа полученных дисперсионных ветвей рассмотрим два частных случая – длинноволновое и коротковолновое приближения.

В длинноволновом приближении (т.е. в центре первой зоны Бриллюэна) $k \ll \pi / a$, $\cos(ka) \sim 1 - (ka)^2 / 2$ и, следовательно,

$$\begin{aligned} \omega_{opt} &= \sqrt{\frac{2(K + \sigma)}{m}}, \\ \omega_{ac} &= \sqrt{\frac{K\sigma}{2m(K + \sigma)}}(ka). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Кроме того, из формулы (5.9) при $k=0$ следует, что

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \mp 1, \quad (5.11)$$

где верхний знак отвечает оптической ветви, а нижний – акустической.

С другой стороны,

$$\left. \frac{u_{1,2}([n+1]a)}{u_{1,2}(na)} \right|_{k=0} = e^{ika} \Big|_{k=0} = 1. \quad (5.12)$$

Соотношения (5.11) показывают, что в длинноволновом приближении оптические колебания атомов внутри одной элементарной ячейки происходят в противофазе ($\varepsilon_1 = -\varepsilon_2$), а акустические колебания – в фазе ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$). При этом, согласно формулам (5.12), колебания атомов одной подрешетки (но принадлежащих соседним ячейкам) при малых значениях волновых чисел происходят синфазно, как в случае оптических, так и в случае акустических колебаний.

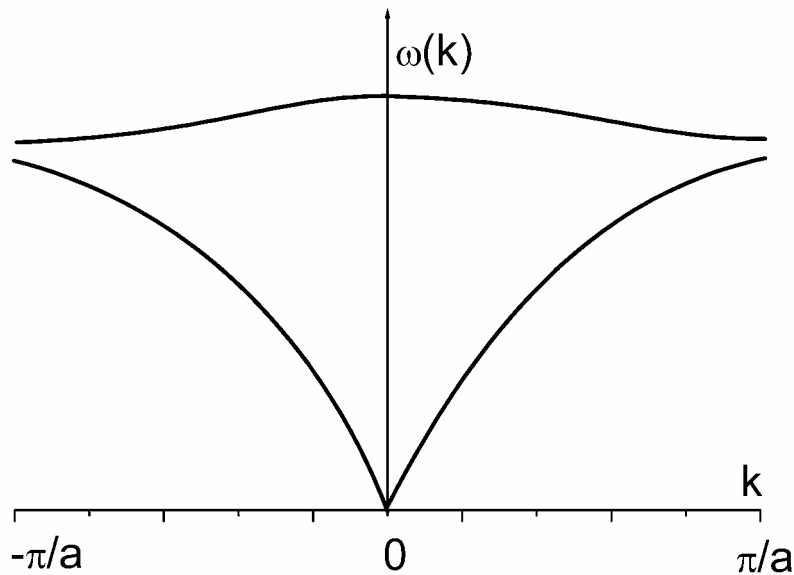


Рис. 4.

Обратимся теперь ко второму частному случаю, коротковолновому приближению. На границах первой зоны Бриллюэна, т.е. при $k = \pm\pi/a$,

$$\begin{aligned}\omega_{opt} &= \sqrt{\frac{2K}{m}}, \\ \omega_{ac} &= \sqrt{\frac{2\sigma}{m}},\end{aligned}\tag{5.13}$$

причем

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \mp 1,\tag{5.14}$$

и

$$\left. \frac{u_{1,2}([n+1]a)}{u_{1,2}(na)} \right|_{k=\frac{\pi}{a}} = e^{ika} \Big|_{k=\frac{\pi}{a}} = -1.\tag{5.15}$$

Соотношение (5.14) показывает, что оптические колебания ионов внутри одной ячейки происходят в противофазе, а соответствующие акустические колебания синфазны. С другой стороны, колебания атомов одной подрешетки, но относящихся к соседним элементарным ячейкам, происходят в противофазе. Последнее утверждение справедливо как для акустических, так и для оптических колебаний.

Подводя итог данного раздела, перечислим основные отличия закона дисперсии решетки с базисом от дисперсионного закона для моноатомной решетки.

Первой отличительной чертой сложных кристаллических структур является существование оптической ветви (в трехмерных кристаллах таких ветвей несколько).

Вторая особенность состоит в существовании т. н. *запрещенной зоны* (щели) между оптической и акустической ветвями, лежащей в интервале частот $\left(\sqrt{2\sigma/m}, \sqrt{2K/m}\right)$.

В заключение данной главы кратко упомянем две особенности дисперсионных кривых, которые не рассматривались выше. Следует отметить, что в случае трехмерных решеток Бравэ возникает сразу три акустических ветви в законе дисперсии. В соответствующих трехмерных сложных кристаллических структурах, наряду с тремя акустическими ветвями, присутствуют дополнительные оптические ветви.

Второй нюанс, о котором следует упомянуть, это так называемая *мягкая мода*. При критических явлениях в твердых телах оптическая ветвь может опускаться гораздо ниже значения $\sqrt{2K/m}$, вплоть до нуля. При этом запрещенная зона (щель) исчезает, а такую моду называют мягкой.

2. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

2.1. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим трехмерную кристаллическую решетку, содержащую N атомов и обладающую, очевидно, $3N$ степенями свободы. Согласно гармонической модели, уровни энергии кристалла совпадают с уровнями энергии набора $3N$ независимых простых гармонических осцилляторов. Пусть $\omega_S(k)$ – частота нормальной моды S -ой ветви закона дисперсии с волновым числом $|k|$. Тогда возможные уровни энергии соответствующего осциллятора равны (см. Приложение)

$$E_n = \left(n_{\vec{k},S} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_S(\vec{k}), \quad (2.1)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ – квантовые числа.

Тогда любое стационарное состояние кристалла, определяемое совокупностью $3N$ квантовых чисел $n_1, n_2, \dots, n_{3N}$, будет характеризоваться энергией

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} = U^{eq} + \sum_{\vec{k}, S} (n_{\vec{k}, S} + 1/2) \hbar \omega_S(\vec{k}), \quad (2.2)$$

где U^{eq} — энергия статической решетки.

Статистическую сумму гармонического кристалла нетрудно определить путем суммирования по всем возможным значениям чисел заполнения $n_1, n_2, \dots, n_{3N}$, т.е.

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}}}{k_B T}}, \quad (2.3)$$

или, используя (2.2),

$$Z = e^{-U_0/k_B T} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{(-1/k_B T) \sum_{\vec{k}, S} \hbar \omega_S(\vec{k}) n_{\vec{k}, S}}, \quad (2.4)$$

где $U_0 = U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, S} \hbar \omega_S(\vec{k})$ — энергия нулевых колебаний.

Заметим, что статистическую сумму (2.4) можно факторизовать

$$Z = e^{-U_0/k_B T} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-n_1 \hbar \omega_S(\vec{k})} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-n_2 \hbar \omega_S(\vec{k})} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-n_{3N} \hbar \omega_S(\vec{k})}. \quad (2.5)$$

С другой стороны, каждая одинарная сумма представляет собой бесконечно убывающую геометрическую прогрессию. Поэтому

$$Z = e^{-U_0/k_B T} \prod_{\vec{k}, S} \frac{e^{\hbar \omega_S(\vec{k})}}{e^{\hbar \omega_S(\vec{k})/k_B T} - 1}. \quad (2.6)$$

Плотность тепловой энергии кристалла при температуре T связана со статистической суммой системы известным соотношением

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (2.7)$$

где $\beta = 1/k_B T$, V — объем кристалла.

Используя (2.6) и (2.7), получим

$$u = u^{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, S} \hbar \omega_S(\vec{k}) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1}, \quad (2.8)$$

где $u^{eq} \equiv U^{eq}/V$ – плотность энергии статической решетки.

Соотношение (2.8) представляет собой общее квантовомеханическое выражение для плотности тепловой энергии гармонического кристалла.

При формулировке результата (2.8) мы придерживались описания в терминах чисел $n_{\vec{k}, S}$, характеризующую степень возбуждения нормальной моды из ветви S с волновым вектором $\vec{k}$. Подобная терминология оказывается не всегда удобной, особенно в квантовой теории твердого тела. Так, вместо нормальной моды из ветви S с волновым вектором $\vec{k}$ и степенью возбуждения $n_{\vec{k}, S}$ принято говорить, что в кристалле имеются $n_{\vec{k}, S}$ *фононов* типа S с волновым вектором $\vec{k}$.

Термин «фонон» подчеркивает известную аналогию с фотонами и применяется для обозначения элементарных возбуждений, возникающих в результате тепловых колебаний решетки. Заметим также, что хотя пользоваться языком фононов удобнее, чем языком нормальных мод, два описания полностью эквивалентны. Наконец, анализируя формулу (2.8), легко видеть, что третье слагаемое содержит в качестве множителя функцию распределения Бозе—Эйнштейна, что дает повод утверждать, что фононы являются бозе-частицами и подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна.

Для определения теплоемкости кристалла в гармоническом приближении необходимо найти производную от плотности тепловой энергии по температуре. При этом следует знать явный закон дисперсии $\omega = \omega_S(\vec{k})$. Однако, существуют два предельных случая, которые обсудим ниже, не требующие знания явного закона дисперсии.

2.2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В высокотемпературном пределе энергии всех фононов $\hbar\omega_S(\vec{k}) \ll k_B T$, следовательно,

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, S} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})} - 1} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, S} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{1 + \beta\hbar\omega_S(\vec{k}) + \dots - 1} \approx \\ &\approx \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{k}, S} k_B T = \frac{3Nk_B}{V} = 3nk_B. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Таким образом, теплоемкость гармонического кристалла при высоких температурах в нулевом приближении соответствует классическому закону Дюлонга—Пти, т.е.

$$C_V = 3nk_B. \quad (2.10)$$

Чтобы найти первую высокотемпературную поправку к теплоемкости, необходимо учесть следующий член в разложении экспоненты по малому параметру. Пользуясь формулой

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots} \approx \frac{1}{x} \left[1 - x/2 + x^2/12 + O(x^3) \right], \quad x = \frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{k_B T} \ll 1, \quad (2.11)$$

получим в первом приближении

$$C_V = C_V^0 + \Delta C_V, \quad \Delta C / C_V^0 = -\frac{\hbar^2}{12(k_B T)^2} \frac{1}{3N} \sum_{\vec{k}, S} \omega_S^2(\vec{k}) \quad (2.12)$$

Следует подчеркнуть, что при достаточно высоких температурах важную роль, наряду с квантовой поправкой (2.12), начинают играть ангармонические параметры, не учтенные выше.

2.3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Предваряя анализ поведения теплоемкости при низких температурах, рассмотрим одну вспомогательную задачу, которая будет полезна в дальнейшем. Пусть V – объем системы, $F(\vec{k})$ – произвольная «хорошая»

функция от волнового вектора $\vec{k}$. Выполним предельный переход от суммирования по первой зоне Бриллюэна к интегрированию. Прежде всего отметим, что элементарный объем обратного пространства, приходящийся на одно разрешенное значение волнового числа, определяется (в трехмерном случае) формулой

$$\Delta\vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (2.13)$$

где $L = V^{1/3}$ – линейный размер системы (ребро условного куба).

Тогда

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \in \text{Iз.Б.}} F(\vec{k}) = \sum_{\vec{k} \in \text{Iз.Б.}} \frac{\Delta\vec{k}}{(2\pi)^3} F(\vec{k}). \quad (2.14)$$

Выполняя предельный переход $V \rightarrow \infty$, $\Delta\vec{k} \rightarrow d\vec{k}$, получим искомую формулу

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \in \text{Iз.Б.}} F(\vec{k}) = \int_{\text{Iз.Б.}} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} F(\vec{k}). \quad (2.15)$$

Теперь обратимся к вычислению теплоемкости кристалла

$$C_V = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, S} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1}. \quad (2.16)$$

Переходя в выражении (2.16) от суммирования по $\vec{k}$ к интегрированию с помощью формулы (2.15), имеем

$$C_V = \sum_S \frac{\partial}{\partial T} \int_{\text{Iз.Б.}} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1}. \quad (2.17)$$

В случае низких температур ($\hbar \omega_S(\vec{k}) \gg k_B T$) в формуле (2.17) можно сделать три упрощения.

1. Даже в кристалле с полиатомным базисом в сумме по S можно не учитывать оптические моды, поскольку их частоты ограничены снизу и вклада в теплоемкость, согласно (2.17), не дают.

2. В силу того, что акустические моды с большими $\vec{k}$ вклада в теплоемкость также давать не будут, следовательно, точный закон дисперсии $\omega = \omega_s(\vec{k})$ может быть заменен его предельной формой:

$$\omega = C_s(\hat{k})k, \quad (2.18)$$

справедливой в центре первой зоны Бриллюэна.

3. Наконец, поскольку вклад в теплоемкость определяется фононами с малыми волновыми векторами, поэтому интегрирование по первой зоне Бриллюэна можно заменить на интегрирование по всему обратному пространству.

Используя эти упрощения и переходя в сферическую систему координат с элементом объема $d\vec{k} = k^2 dk d\Omega$ (Ω – телесный угол), получим

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_0^\infty \int_{(\Omega)} \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi)^3} \frac{\hbar C_s(\hat{k})k}{e^{\beta \hbar C_s(\hat{k})k} - 1}. \quad (2.19)$$

Введем новую переменную $x = \beta \hbar C_s(\hat{k})k$. Тогда

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^3}{(\hbar C)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (2.20)$$

где введено обозначение

$$\frac{1}{C^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{C_s^3(\hat{k})}. \quad (2.21)$$

Учитывая, что

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (2.22)$$

окончательно получим

$$C_V \approx \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi (k_B T)^4}{10 (\hbar C)^3} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar C} \right)^3. \quad (2.23)$$

Полученный закон температурной зависимости теплоемкости $C_V \sim T^3$ правильно описывает низкотемпературное поведение той части теплоемкости, которая обусловлена ионными степенями свободы кристалла. Заметим также, что наряду с ионными вкладами, существует и электронный вклад в теплоемкость $C_V \sim T$, который начинает играть существенную роль при весьма низких температурах порядка 10 К.

2.4. ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ СХЕМА ЭЙНШТЕЙНА

Найденные в предыдущих разделах температурные зависимости теплоемкости (2.12) и (2.23) справедливы в предельных случаях низких или высоких температур. В случае промежуточных температур необходимо явное задание закона дисперсии. Соответствующие схемы получили название *интерполяционных*. Исторически первой подобной схемой была модель Эйнштейна, с основными положениями которой познакомимся ниже.

Согласно эйнштейновскому приближению, частоты нормальных мод считаются независимыми от $\vec{k}$ и равные частоте Эйнштейна $\omega = \omega_E$. Такое жесткое условие исключает возможность применения схемы Эйнштейна к вкладам акустических ветвей, однако, позволяет качественно учитывать вклад в теплоемкость оптических ветвей закона дисперсии.

В рамках данного приближения каждая оптическая ветвь вносит в тепловую энергию вклад

$$\frac{e^{n\hbar\omega_E}}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}, \quad n = N/V, \quad (2.24)$$

поэтому если имеется p таких ветвей, то в удельной теплоемкости появляется дополнительный член

$$C_V^{opt} = pnk_B \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1\right)^2} \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2. \quad (2.25)$$

При высоких температурах ($T \gg \theta_E = \hbar\omega_E/k_B$, здесь θ_E — *характеристическая температура Эйнштейна*) каждая оптическая мода дает постоянный вклад k_B/V в удельную теплоемкость, как и требует классический закон Дюлонга—Пти.

При низких температурах, т.е. при $T \ll \theta_E$, вклад оптических мод в теплоемкость экспоненциально затухает, что отражает известную сложность термического возбуждения оптических мод при низких температурах.

2.5. ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ СХЕМА ДЕБАЯ

В модели Дебая все ветви колебательного спектра заменяются тремя ветвями с одинаковым линейным законом дисперсии

$$\omega_S(\vec{k}) = ck. \quad (2.26)$$

Тогда выражения для тепловой энергии и теплоемкости гармонического кристалла примут вид

$$u = u^{eq} + \frac{3}{V} \sum_{\vec{k}} \hbar ck + \frac{3}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar ck}{e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}} - 1}, \quad (2.27)$$

$$C_V = \frac{3}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar ck}{e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}} - 1}.$$

Выполняя предельный переход от суммирования к интегрированию с помощью формулы (2.15), перепишем (2.27) в следующем виде

$$u - u_0 = 3 \int_{\text{З.Б.}} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \frac{\hbar ck}{e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}} - 1},$$

$$C_V = \frac{3}{(2\pi)^3} k_B \int_{\text{З.Б.}} 4\pi k^2 dk \left(\frac{\hbar ck}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}} - 1 \right)^2}, \quad (2.28)$$

где $u_0 = u^{eq} + \frac{3}{V} \sum_{\vec{k}} \hbar ck$.

Заменим интегрирование по первой зоне Бриллюэна на интегрирование по *сфере Дебая* радиуса k_D . *Дебаевский радиус* k_D выбирается таким образом, чтобы в сфере содержалось ровно N разрешенных значений волновых векторов, где N – число ионов в решетке. Учитывая, что на одно разрешенное значение волнового вектора приходится объем обратного пространства $\Delta \vec{k} = (2\pi)^3 / V$, легко установить связь дебаевского радиуса k_D с плотностью $n = N / V$:

$$\frac{4}{3} \pi k_D^3 = N \Delta \vec{k} = n (2\pi)^3. \quad (2.29)$$

Откуда

$$n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}. \quad (2.30)$$

Тогда соотношения (2.28) примут вид

$$u - u_0 = 3 \int_0^{k_D} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \frac{\hbar ck}{e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}} - 1},$$

$$C_V = \frac{3}{(2\pi)^3} k_B \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk \left(\frac{\hbar ck}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar ck}{k_B T}} - 1 \right)^2}, \quad (2.31)$$

Наряду с дебаевским радиусом удобно ввести *дебаевскую частоту* ω_D и *дебаевскую температуру* θ_D :

$$\hbar \omega_D = \hbar ck_D = k_B \theta_D. \quad (2.32)$$

Положим

$$\frac{\hbar \omega}{k_B T} = x, \quad (2.33)$$

и перейдем к новой переменной x в формулах (2.31). Тогда

$$u - u_0 = 9nk_B \theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad C_V = 9nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2}. \quad (2.34)$$

Как видно из уравнений (2.34), теплоемкость и внутренняя энергия кристалла в теории Дебая зависят от одного безразмерного параметра $x_D = \theta_D / T$. Поэтому соотношения (2.34) можно записать в компактной форме

$$u - u_0 = 3nk_B \theta_D D_E(x_D), \quad C_V = 3nk_B D(x_D), \quad (2.35)$$

где

$$D_E(x_D) = \frac{3}{x_D^4} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2}. \quad (2.36)$$

Величины $D_E(x_D)$ и $D(x_D)$ называются *дебаевской функцией энергии* и *дебаевской функцией теплоемкости*, соответственно.

Физический смысл $D_E(x_D)$ и $D(x_D)$ легко определить из соотношений (2.35). Так, $D_E(x_D)$ представляет собой тепловую часть внутренней энергии (в единицах $k_B\theta_D$ в расчете на один осциллятор), $D(x_D)$ — теплоемкость (в единицах k_B в расчете на один осциллятор).

К сожалению, найти первообразные (2.36) в общем виде невозможно. Тем не менее, в двух предельных случаях (низких и высоких температур) соотношения (2.36) допускают непосредственное интегрирование.

В пределе высоких температур ($x_D \ll 1$), подынтегральные выражения в (2.36) можно разложить в степенные ряды в окрестности точки $x = 0$, т.к. при высоких температурах величина x_D мала. Тогда

$$\begin{aligned} D_E(x_D) &\approx \frac{3}{x_D^4} \int_0^{x_D} \left[x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} \right] dx = \frac{1}{x_D} - \frac{3}{8} + \frac{1}{20} x_D, \quad x_D \ll 1, \\ D(x_D) &\approx \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^2 \left[1 - \frac{x^2}{12} + \frac{x^4}{240} \right] dx = 1 - \frac{1}{20} x_D, \quad x_D \ll 1. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Представляя (2.37) в (2.35), получим высокотемпературный предел для энергии и теплоемкости:

$$\begin{aligned} u - u_0 &= 3nk_B T \left[\frac{1}{x_D} \frac{\theta_D}{T} - \frac{3}{8} + \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right], \quad T \gg \theta_D, \\ C_V &= 3nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right], \quad T \gg \theta_D. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Эти уравнения показывают, что при высоких температурах теория Дебая приводит к классическому пределу, при котором каждый осциллятор обладает энергией $k_B T$ и теплоемкостью k_B .

Теперь рассмотрим низкотемпературный предел теории Дебая, который реализуется при $x_D \gg 1$. Запишем соотношения (2.36) в виде

$$D_E(x_D) = \frac{3}{x_D^4} \left\{ \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \int_{x_D}^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right\},$$

$$D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \left\{ \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2} - \int_{x_D}^\infty \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2} \right\}. \quad (2.39)$$

Заметим, что первые интегралы в формулах (2.39) являются табличными:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2} = \frac{4\pi^4}{15}. \quad (2.40)$$

С другой стороны, при $x_D \gg 1$

$$\int_{x_D}^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \approx \int_{x_D}^\infty x^3 e^{-x} dx = e^{-x_D} (x_D^3 + 3x_D^2 + 6x_D + 6),$$

$$\int_{x_D}^\infty \frac{x^4 e^{-x} dx}{(1 - e^{-x})^2} \approx \int_{x_D}^\infty x^4 e^{-x} dx = e^{-x_D} (x_D^4 + 4x_D^3 + 12x_D^2 + 24x_D + 24). \quad (2.41)$$

Представляя (2.40) и (2.41) в (2.39), найдем

$$D_E(x_D) \approx \frac{3}{x_D^4} \left[\frac{\pi^4}{15} - x_D^3 e^{-x_D} \right], \quad x_D \gg 1,$$

$$D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \left[\frac{4\pi^4}{15} - x_D^4 e^{-x_D} \right], \quad x_D \gg 1. \quad (2.42)$$

Используя (2.42) и (2.35), получим низкотемпературный предел для теплоемкости и энергии гармонического кристалла в рамках интерполяционной схемы Дебая

$$\begin{aligned}
u - u_0 &= 3nk_B T \left[\frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 - 3e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right], \quad T \ll \theta_D, \\
C_V &= 3nk_B \left[\frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 - 3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right], \quad T \ll \theta_D.
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Таким образом, теория Дебая предсказывает, что при низких температурах теплоемкость пропорциональна кубу температуры.

2.6. ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ УРОВНЕЙ

Рассмотрим формулу (2.15)

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, S} F(\omega_S(\vec{k})) = \sum_S \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} F(\omega_S(\vec{k})). \tag{2.44}$$

Часто бывает удобно свести выражения типа (2.44) к интегралам по частоте, вводя *плотность нормальных мод* $g(\omega)$. Величина $g(\omega)$ представляет собой число нормальных мод, частоты которых лежат в интервале $(\omega, d\omega)$, деленное на объем системы V . Тогда

$$\sum_S \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} F(\omega_S(\vec{k})) = \int d\omega g(\omega) F(\omega). \tag{2.45}$$

Сравнивая (2.45) и (2.44), имеем

$$g(\omega) = \sum_S \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_S(\vec{k})). \tag{2.46}$$

При этом плотность нормальных мод часто называют *фононной плотностью уровней*, поскольку при описании решетки на языке фононов число нормальных мод должно трактоваться как число фононов.

Очевидно, что в рамках приближения Эйнштейна

$$g_E(\omega) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_E) = n \delta(\omega - \omega_E). \tag{2.47}$$

Вычислим плотность фононных уровней в рамках интерполяционной схемы Дебая:

$$g_D(\omega) = 3 \int_{k < k_D} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - ck) = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{k_D} k^2 dk \delta(\omega - ck) =$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2\pi} \frac{\omega^2}{c^3}, & \omega < \omega_D = k_D c, \\ 0, & \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (2.48)$$

Таким образом, плотность фононных уровней в модели Дебая пропорциональна квадрату частоты. Подчеркнем, что полученные результаты обусловлены вкладом ионных степеней свободы и не учитывают иные факторы, например, «свободные» электроны в металлах.

2.7. СВЯЗЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР ЭЙНШТЕЙНА И ДЕБАЯ

Поскольку интерполяционные схемы Эйнштейна и Дебая призваны решать общий вопрос описания поведения теплоемкости в широком интервале температур, следовательно, важно выяснить, как можно связать характеристические температуры обеих моделей.

Существует, по меньшей мере, два способа установления соответствия между параметрами моделей Дебая и Эйнштейна. Первый способ заключается в том, чтобы приравнять частоту Эйнштейна средней частоте модели Дебая. В этом случае, учитывая квадратичную зависимость плотности фононных уровней в модели Дебая $g(\omega) \sim \omega^2$, имеем

$$\omega_E = \langle \omega \rangle = \frac{\int_0^{\omega_D} \omega g(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega} = \frac{3}{4} \omega_D, \quad \theta_E = \frac{3}{4} \omega_D. \quad (2.49)$$

Вторая возможность состоит в приравнивании частоты Эйнштейна и температуры Эйнштейна среднеквадратичным значениям частоты Дебая и температуры Дебая, соответственно, т.е.

$$\omega_E = \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int_0^{\omega_D} \omega^2 g(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega}} = \sqrt{\frac{3}{5}} \omega_D, \quad \theta_E = \sqrt{\frac{3}{5}} \theta_D. \quad (2.50)$$

3. ТЕОРИЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

3.1. НЕДОСТАТКИ ГАРМОНИЧЕСКИХ ТЕОРИЙ

На первый взгляд может показаться, что в случае малых колебаний поправки к гармоническому приближению важны лишь в очень точных вычислениях и приводят к количественным уточнениям. В действительности существует множество важных физических явлений, которые не удастся объяснить в рамках чисто гармонических теорий, поскольку они полностью обусловлены высшими (ангармоническими) членами в разложении энергии взаимодействия ионов вблизи ее равновесного значения. К числу подобных эффектов относится, например, теплопроводность диэлектриков, которая ограничена лишь ангармоническими членами в энергии взаимодействия. Иными словами, строго гармонический кристалл обладал бы бесконечной теплопроводностью. Другим, не менее важным примером, может служить тепловое расширение кристаллов, которое в рамках гармонического приближения описано быть не может. Остановимся более подробно на связи ангармонизма и теплового расширения.

Для наших целей будет вполне достаточно рассмотреть одномерный кристалл, в котором атомы взаимодействуют по закону

$$F(x) = -\beta x + \gamma x^2. \quad (5.1)$$

Такому характеру взаимодействия в системе отвечает потенциальная энергия вида

$$U(x) = \frac{\beta}{2} x^2 - \frac{\gamma}{3} x^3. \quad (5.2)$$

Заметим, что при $\gamma = 0$ формулы (5.1) и (5.2) соответствует строго гармоническому приближению. Поэтому константу γ условимся называть *константой ангармонизма*.

Вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину x , по Больцману, равна

$$f(x) = A e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} = A e^{-\frac{\left(\frac{\beta}{2} x^2 - \frac{\gamma}{3} x^3\right)}{k_B T}} \approx A e^{-\frac{\beta x^2}{2k_B T}} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_B T}\right). \quad (5.3)$$

Константа A определяется из условия нормировки функции распределения $f(x)$ на единицу:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2k_B T}} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_B T}\right) dx. \quad (5.4)$$

Интеграл от второго слагаемого обращается в нуль, поскольку соответствующая подынтегральная функция нечетна. С другой стороны, первое слагаемое представляет собой интеграл Пуассона, поэтому

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2k_B T}} dx = A \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\beta}} = 1. \quad (5.5)$$

Отсюда нормировочная константа

$$A = \sqrt{2\pi k_B T / \beta}. \quad (5.6)$$

Вычислим среднее отклонение атомов от положения равновесия при заданной температуре

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx = \sqrt{\beta / 2\pi k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta x^2 / 2k_B T} (1 + \gamma x^3 / 3k_B T) dx. \quad (5.7)$$

В силу нечетности первого слагаемого подынтегральной функции соответствующий интеграл обратится в нуль, а формула (5.7) примет вид

$$\langle x \rangle = \sqrt{\beta / 2\pi k_B T} (2\gamma / 3k_B T) \int_0^{+\infty} x^4 e^{-\beta x^2 / 2k_B T} dx. \quad (5.8)$$

Рассмотрим интеграл вида $\int_0^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx$. Пусть $\alpha x^2 = y$, тогда

$dx = dy / (2\sqrt{y\alpha})$. Отсюда

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1}{2\alpha^{5/2}} \int_0^{+\infty} y^2 e^{-y} dy / \sqrt{y} = \frac{1}{2\alpha^{5/2}} \int_0^{+\infty} y^{\frac{5}{2}-1} e^{-y} dy = \\ &= \frac{1}{2\alpha^{5/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1}{2\alpha^{5/2}} \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2\alpha^{5/2}} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{5/2}}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Здесь $\Gamma(n) = \int_0^{+\infty} y^{n-1} e^{-y} dy$, причем $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$ и $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$.

Подставляя (5.9) в (5.8), найдем

$$\langle x \rangle = \frac{\gamma}{\beta^2} k_B T. \quad (5.10)$$

Тогда линейный коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{\gamma k_B}{a\beta^2}, \quad (5.11)$$

где a – период решетки.

Из выражения (5.11) видно, что в строго гармоническом приближении, т.е. при $\gamma = 0$, коэффициент теплового расширения равен нулю и данный эффект описан быть не может.

3.2 УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МИ—ГРЮНАЙЗЕНА

Уравнение состояния термодинамической системы в рамках формализма свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$ (здесь U – внутренняя энергия, S – энтропия) определяется следующим образом

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (5.12)$$

Если справедливо предположение о малых колебаниях в кристалле, то внутренняя энергия диэлектрика с хорошей точностью определяется выражением, полученным в гармоническом приближении в разделе 2.1:

$$U = U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, S} \hbar \omega_S(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1}. \quad (5.13)$$

Таким образом, первый этап в выводе уравнения состояния кристалла состоит в нахождении связи энтропии S и внутренней энергии системы U . С этой целью воспользуемся первым началом термодинамики в изохорных условиях (т.е. при $V = \text{const}$):

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (5.14)$$

В результате давление можно выразить через внутреннюю энергию:

$$P = - \frac{\partial}{\partial U} \left[U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right]. \quad (5.15)$$

Подставляя (5.13) в (5.15), имеем

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left(U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, S} \hbar \omega_S(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1} \right) + \frac{\partial}{\partial V} \left[T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k}) e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})}}{[e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1]^2} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{k_B (T')^2} \right]. \quad (5.16)$$

Пусть

$$\frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{k_B T'} = x, \quad -\frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{k_B (T')^2} dT' = dx. \quad (5.17)$$

Тогда

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, S} \hbar\omega_S(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})} - 1} + k_B T \sum_{\vec{k}, S} \int_{+\infty}^{\frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{k_B T}} \frac{x e^x dx}{(e^x - 1)^2} \right]. \quad (5.18)$$

Отсюда

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, S} \hbar\omega_S(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})} - 1} + k_B T \sum_{\vec{k}, S} \int_{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})}^{+\infty} x d\left(\frac{1}{e^x - 1}\right) \right]. \quad (5.19)$$

Вводя обозначение $U_0 = U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, S} \hbar\omega_S(\vec{k})$, получим

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial}{\partial V} \left[U_0 + \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar\omega_S(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})} - 1} + k_B T \sum_{\vec{k}, S} \left\{ \frac{x}{e^x - 1} \Big|_{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})}^{+\infty} - \int_{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})}^{+\infty} \frac{dx}{e^x - 1} \right\} \right] = \\ &= -\frac{\partial}{\partial V} \left[U_0 + k_B T \sum_{\vec{k}, S} \ln(1 - e^{-x}) \Big|_{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})}^{+\infty} \right] = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U_0 - k_B T \sum_{\vec{k}, S} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_S(\vec{k})}) \right]. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Дифференцируя по объему системы, найдем

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, S} \hbar\omega_S(\vec{k}) \right] + \sum_{\vec{k}, S} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_S(\vec{k})} - 1} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_S(\vec{k}) \right). \quad (5.21)$$

В строго гармоническом кристалле частоты фононов не зависят от объема. Тогда, согласно уравнению состояния (5.21), давление в гармоническом кристалле от температуры не зависит, т.е. $(\partial P / \partial T)_V = 0$.

С другой стороны, используя основное термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1, \quad (5.22)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = 0. \quad (5.23)$$

Таким образом, независимость давления в гармоническом кристалле от температуры приводит к равенству нулю коэффициента теплового расширения. В связи с этим для возможности описания теплового расширения кристалла необходимо ввести явную зависимость частот фононов (нормальных мод) от объема. Такое предположение позволит учесть эффекты ангармонизма неявным феноменологическим образом. С этой целью Грюнайзен и Ми ввели следующую зависимость:

$$\frac{\partial \ln \omega_S(\vec{k})}{\partial \ln V} = -\gamma, \quad \gamma > 0, \quad (5.24)$$

где γ – некоторая феноменологическая константа (*параметр Грюнайзена*), подлежащая определению. Тогда

$$\frac{\partial \omega_S(\vec{k})}{\partial V} = -\gamma \frac{\omega_S(\vec{k})}{V}, \quad \frac{\partial^2 \omega_S(\vec{k})}{\partial V^2} = (\gamma^2 + \gamma) \frac{\omega_S(\vec{k})}{V^2}. \quad (5.25)$$

Подставляя (5.25) в уравнение состояния (5.21), найдем

$$P = -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_T + \frac{\gamma}{V} \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1}. \quad (5.26)$$

Из (5.26) окончательно получим

$$P = -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_T + \frac{\gamma}{V} (U - U_0). \quad (5.27)$$

Уравнение (5.27) называется *уравнением состояния Ми—Грюнайзена*. Давление представляется в нем суммой двух слагаемых – первое из которых не зависит явно от температуры, тогда как второе пропорционально внутренней энергии и явно зависит от температуры. При этом уравнение состояния строго гармонического кристалла нетрудно получить из (5.27), положив параметр Грюнайзена равным нулю.

3.3. УРАВНЕНИЯ ГРЮНАЙЗЕНА

Для практического применения уравнения состояния Ми—Грюнайзена необходимо связать феноменологический параметр γ с величинами, допускающими прямое экспериментальное измерение.

С этой целью рассмотрим изотермическую сжимаемость $\aleph$:

$$\aleph = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (5.28)$$

и величину к ней обратную, т. е.

$$\frac{1}{\aleph} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (5.29)$$

Подставляя (5.21) в (5.29) с учетом (5.25), получим

$$\frac{1}{\aleph} = V \left(\frac{\partial^2 U_0}{\partial V^2} \right)_T + \frac{\gamma^2 + \gamma}{V} k_B T \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1} - \frac{\gamma^2 k_B T}{V} \sum_{\vec{k}, S} \left(\frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})}}{\left(e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1 \right)^2}. \quad (5.30).$$

С другой стороны,

$$k_B T \sum_{\vec{k}, S} \frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1} = U - U_0. \quad (5.31)$$

Принимая во внимание (5.31), уравнение (5.30) можно упростить:

$$k_B \sum_{\vec{k}, S} \left(\frac{\hbar \omega_S(\vec{k})}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})}}{\left(e^{\beta \hbar \omega_S(\vec{k})} - 1 \right)^2} = C_V. \quad (5.32)$$

Уравнение (5.32) называется *первым уравнением Грюнайзена*.

Рассмотрим теперь величину, равную отношению коэффициента объемного расширения α к изотермической сжимаемости $\aleph$:

$$\frac{\alpha}{\aleph} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (5.33)$$

Пользуясь основным термодинамическим тождеством, имеем

$$\frac{\alpha}{\aleph} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (5.34)$$

Дифференцируя уравнение состояния Ми—Грюнайзена (5.27) по температуре и учитывая, что $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = C_V$, окончательно получим

$$\frac{\alpha}{\aleph} = \frac{\gamma}{V} \frac{\partial}{\partial T} (U - E_0) = \frac{\gamma}{V} C_V. \quad (5.35)$$

Уравнение (5.35) называется *вторым уравнением Грюнайзена*. Заметим, что три величины (коэффициент теплового расширения α , изотермическая сжимаемость $\aleph$ и теплоемкость C_V) могут быть непосредственно измерены, что позволяет однозначно определить искомый параметр Грюнайзена для конкретного кристалла.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим задачу о поиске собственных чисел (спектра) и собственных функций гамильтониана одномерного гармонического осциллятора на основе формализма операторов рождения и уничтожения. Пусть m – масса, ω – циклическая частота осциллятора. Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}, \quad (\text{П.1})$$

т.е. является квадратичной функцией операторов координаты $\hat{x}$ и импульса $\hat{p}$. Введем операторы $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$ как линейные комбинации операторов координаты и импульса

$$\hat{a} = \alpha\hat{x} + i\beta\hat{p}, \quad \hat{a}^+ = \alpha\hat{x} - i\beta\hat{p}, \quad (\text{П.2})$$

Вещественные коэффициенты α и β подберем таким образом, чтобы гамильтониан (П.1), выраженный через новые операторы $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$, имел симметричный вид

$$\hat{H} = \hbar\omega \frac{(\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a})}{2}. \quad (\text{П.3})$$

Подставляя (П.2) в (П.3) и сравнивая с (П.1) с учетом перестановочного соотношения $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, найдем

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} \hat{p} \right), \quad \hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} \hat{p} \right). \quad (\text{П.4})$$

Заметим, что из формул (П.4) вытекают перестановочные соотношения для $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$

$$\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1. \quad (\text{П.5})$$

Далее введем еще один оператор $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$, удовлетворяющий следующим перестановочным соотношениям

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{N}] &= \hat{a}\hat{N} - \hat{N}\hat{a} = \hat{a}\hat{a}^+\hat{a} - \hat{a}^+\hat{a}\hat{a} = (\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a})\hat{a} = \hat{a}, \\ [\hat{N}, \hat{a}^+] &= \hat{a}\hat{N} - \hat{N}\hat{a} = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a}^+\hat{a} = \hat{a}^+(\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a}) = \hat{a}^+. \end{aligned} \quad (\text{П.6})$$

Тогда гамильтониан (П.3) приводится к виду:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{П.7})$$

В силу того, что гамильтониан (П.1) эрмитов, его спектр веществен. Кроме того, поскольку данный гамильтониан – оператор положительной величины, следовательно, его собственные значения неотрицательны, что

влечет ограниченность спектра $\hat{H}$ снизу. Наконец, заранее очевидно, что спектр оператора $\hat{H}$ должен быть чисто дискретным, что обусловлено финитным характером движения осциллятора. Как следует из (П.6), аналогичными свойствами должен обладать оператор $\hat{N}$, т.е. его спектр также должен быть вещественным, дискретным и ограниченным снизу.

Будем решать задачу в том представлении, в котором оператор $\hat{N}$ изображается диагональной матрицей. Обозначим через $|n\rangle = n |n\rangle$ – собственную функцию оператора $\hat{N}$ причем

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle. \quad (\text{П.8})$$

Из (П.7) и (П.8) следует, что собственные значения энергии (спектр) линейного гармонического осциллятора

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{П.9})$$

Таким образом, с точностью до энергии нулевых колебаний $E_0 = \hbar\omega/2$, спектр гармонического осциллятора $E_n = \hbar\omega n$. При этом спектр оператора $\hat{N}$ (ср. с формулой (П.8)) имеет вид $N_n = n$. Из (П.8) и (П.9) следует, что степень возбуждения осциллятора, определяемую неотрицательным квантовым числом n , можно характеризовать числом элементарных квазичастиц, представляющих собой коллективные колебания решетки и называемых *фононами*, обладающих энергией $\hbar\omega$. В этой связи собственные числа оператора $\hat{N}$ определяют количество фононов в стационарных состояниях, а сам оператор $\hat{N}$ называют *оператором числа частиц*.

Выясним физический смысл операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$. С этой целью подействуем оператором $\hat{N}$ на собственную функцию $|n\rangle$. Тогда

$$\hat{N}\hat{a} |n\rangle = \hat{a}(\hat{N} - 1) |n\rangle = \hat{a}(n - 1) |n\rangle = (n - 1)\hat{a} |n\rangle, \quad (\text{П.10})$$

откуда следует, что $\hat{a} |n\rangle$ точно до нормировки есть $|n-1\rangle$, т. е.

$$\hat{a} |n\rangle = C_n |n-1\rangle. \quad (\text{П.11})$$

Аналогично

$$\hat{a}^+ |n\rangle = C'_n |n+1\rangle. \quad (\text{П.12})$$

Оператор $\hat{a}$ понижает собственное значение на единицу, а оператор $\hat{a}^+$ повышает его на единицу. Отсюда следует, что в результате действия оператора $\hat{a}$ на произвольное состояние $|n\rangle$, степень возбуждения осциллятора уменьшается на величину $\hbar\omega$, т.е. в рамках концепции элементарных возбуждений в системе уничтожается фотон с энергией $\hbar\omega$. Поэтому оператор $\hat{a}$ называется *оператором уничтожения*. Аналогичным образом, действие оператора $\hat{a}^+$ на состояние $|n\rangle$ приводит к переходу на новое состояние $|n+1\rangle$, т.е. сопровождается рождением фотона с энергией $\hbar\omega$. В связи с этим $\hat{a}^+$ называется *оператором рождения*.

Из соотношений (П.11) и (П.12) следует, что $C_n = \langle n-1 | \hat{a} | n \rangle$ и $C'_n = \langle n+1 | \hat{a}^+ | n \rangle$. По определению эрмитового сопряжения $\langle n+1 | \hat{a}^+ | n \rangle = \langle n | \hat{a} | n+1 \rangle^*$, т.е. $C_{n+1}^* = C'_n$. Отсюда $n = \langle n | \hat{N} | n \rangle = \langle n | \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle = \langle n | \hat{a}^+ | n-1 \rangle \langle n-1 | \hat{a} | n \rangle = C'_{n-1} C_n = |C_n|^2$,
(П.13)

из которого следует, что $|C_n| = \sqrt{n}$.

Мы определили абсолютную величину $|C_n|$, а фаза C_n осталась неопределенной. Поскольку фаза не влияет на физические результаты, положим ее равной нулю.

Тогда имеем

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle, \quad \hat{a}^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (\text{П.14})$$

Рассматривая первое из выражений (П.14), легко видеть, что процесс понижения собственных значений прекращается лишь в том случае, если

среди них есть нуль. Собственная функция основного состояния определяется соотношением $\hat{a} |0\rangle = 0$. Найдём соответствующую собственную функцию в координатном представлении. Согласно (П.4), имеем

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i\hat{p} \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right) \langle x | 0 \rangle = 0, \quad (\text{П.15})$$

или

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \right) \langle x | 0 \rangle = 0. \quad (\text{П.16})$$

Нормированное решение этого уравнения есть

$$\langle x | 0 \rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right). \quad (\text{П.17})$$

Пользуясь вторым из соотношений (П.14), нетрудно выполнить рекуррентное построение всех собственных функций. Имеем: $\hat{a}^+ |0\rangle = \sqrt{1} |1\rangle$, $\hat{a}^+ |1\rangle = \sqrt{2} |2\rangle$, $\hat{a}^+ |2\rangle = \sqrt{3} |3\rangle$ и т. д. Отсюда

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle. \quad (\text{П.18})$$

Наконец, в координатном представлении

$$\langle \xi | n \rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n \exp\left(-\frac{\xi^2}{2} \right), \quad (\text{П.19})$$

где $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$. Это равенство можно также представить в виде

$$\langle \xi | n \rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2} \right) H_n(\xi), \quad (\text{П.20})$$

где H_n – полином Эрмита.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ашкрофт, Н.** Физика твердого тела [Текст] / Н. Ашкрофт, П. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 399 с. + 422 с.
2. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела [Текст] / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1978. – 792 с.
3. **Бокий, Г. Б.** Кристаллохимия [Текст] / Г. Б. Бокий. – М. : Наука, 1971. – 400 с.
4. **Сиротин, Ю. И.** Основы кристаллофизики [Текст] / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская – М. : Наука, 1979. – 680 с.
5. **Анималу, А.** Квантовая теория кристаллических твердых тел [Текст] / А. Анималу. – М. : Мир, 1981. – 574 с.
6. **Киттель, Ч.** Квантовая теория твердых тел [Текст] / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1967. – 492 с.
7. **Вонсовский, С. В.** Квантовая физика твердого тела [Текст] / С. В. Вонсовский, М. И. Кацнельсон. – М. : Наука, 1983. – 336 с.
8. **Займан, Дж.** Принципы теории твердого тела [Текст] / Дж. Займан. – М. : Мир, 1974. – 472 с.
9. **Кацнельсон, А. А.** Введение в физику твердого тела [Текст] / А. А. Кацнельсон. – М. : МГУ, 1984. – 293 с.
10. **Косевич, А. М.** Физическая механика реальных кристаллов [Текст] / А. М. Косевич. – Киев : Наукова Думка, 1981. – 328 с.
11. **Кацнельсон, А. А.** Динамика и термодинамика кристаллической решетки [Текст] / А. А. Кацнельсон. – М. : Физматлит, 2002. – 384 с.
12. **Борн, М.** Динамическая теория кристаллических решеток [Текст] / Макс Борн, Хуан Кунь. – М. : ИЛ, 1958. – 488 с.
13. **Бётгер, Х.** Принципы динамической теории решетки [Текст] / Х. Бётгер. – М. : Мир, 1986. – 392 с.

Учебное издание

Захаров Максим Анатольевич

**ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ:
ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ И
АНГАРМОНИЗМЫ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Н. В. Васильева*

Изд. лиц. ЛР № 020815 от 21.09.98

Подписано в печать . Бумага офсетная. Формат 60 × 84 1/16

Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 3.0. Уч. изд. л. 3.3. Тираж 100 экз. Заказ №

Издательско-полиграфический центр

Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого.

173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.

Отпечатано в ИПЦ НовГУ им. Ярослава Мудрого.

173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.