

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,  
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»

С. И. Шевченко

**ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА  
В ДВУХ ЧАСТЯХ  
Ч. 1  
ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Утверждено  
редакционно-издательским  
советом университета,  
протокол № 2 от 18.09.09

Харьков  
НТУ «ХПИ»  
2012

УДК 536.241/242 (075 учебное пособие)

ББК 22.31/32я7

Ш 37

Рецензенты: *А. М. Ермолаев*, д-р физ.-мат. наук, Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина;  
*Д. В. Филь*, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Институт Монокристаллов НАН Украины.

Викладено основи фізики кристалічної ґратки. Досліджено різноманітні аспекти динаміки ґратки. Розглянуто термодинамічні властивості кристалічних тіл. Детально досліджено можливі механізми теплопровідності кристалів. Призначено для студентів фізичних та фізико-технічних спеціальностей.

### **Шевченко С. И.**

Ш 37 Физика твердого тела. В 2 ч. Ч. 1. Теория кристаллической решетки / С. И. Шевченко. – Х. : НТУ «ХПИ», 2012. – 104 с. – На русск. яз.

ISBN

Изложены основы физики кристаллической решетки. Освещены различные аспекты динамики решетки. Рассмотрены термодинамические свойства твердых тел. Подробно исследованы возможные механизмы теплопроводности кристаллов. Предназначено для студентов физических и физико-технических специальностей.

Лл. 6. Табл. 1. Бібліогр.: 10 назв.

УДК 536.241/242 (075 учебное пособие)

ББК 22.31/32я7

ISBN

© С. И. Шевченко 2012 г.

## Введение

Физика твердого тела занимается изучением свойств систем, состоящих из очень большого числа частиц (порядка  $10^{23}$  частиц в  $1 \text{ см}^3$ ). Одна из важных причин, по которой удается описывать поведение таких систем, состоит в том, что при низких температурах взаимодействие между частицами приводит к упорядочению, которое можно описывать с помощью параметра порядка. Например, при снижении температуры жидкость кристаллизуется и частицы правильным образом располагаются в пространстве. В случае магнитной системы в зависимости от знака взаимодействия спинов происходит переход либо в ферромагнитное (константа взаимодействия отрицательна), либо в антиферромагнитное (константа взаимодействия положительна) состояния. При этом спины выстраиваются параллельно друг другу в первом случае и антипараллельно – во втором. Возможны и другие виды упорядочения. В бозе-газе при температуре ниже некоторой критической происходит упорядочение в импульсном пространстве и макроскопическое число частиц скапливается в состоянии с импульсом  $p = 0$ . Это явление называется бозе-эйнштейновской конденсацией.

Если в системе в каком-то месте нарушается порядок, то это повышает энергию системы. В частности, если в каком-то узле перевернуть спин или удалить один атом в цепочке атомов, то это приведет к повышению энергии системы. Поэтому новые состояния являются возбужденными состояниями твердого тела. Разность энергий состояния с нарушенным порядком и упорядоченным состоянием есть энергия возбуждения. Для названных возбужденных состояний энергия возбуждения может быть достаточно большой – порядка энергии связи атомов в кристалле. Но существует и другой вид возбужденных состояний, энергия которых может быть очень маленькой. Представим себе, что мы создали волну отклонений атомов из положения равновесия. Пусть длина этой волны равняется  $\lambda$ , а ее частота равна  $\omega$ . Вместо длины волны  $\lambda$  можно ввести волновой вектор  $\mathbf{k}$  или волновое число

$k$  в одномерном случае. Модуль волнового вектора  $\mathbf{k}$  связан с длиной волны соотношением  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

В квантовой механике показывается, что волна с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$  имеет энергию  $\varepsilon$  и импульс  $\mathbf{p}$ , равные  $\varepsilon = \hbar\omega$ ,  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .

Такую квантованную волну называют элементарным возбуждением, или квазичастицей. В частности, волну, связанную с отклонением атомов из узлов решетки, называют фононом, а волну, связанную с отклонениями спинов из положения равновесия, называют магноном. Энергия этих квазичастиц является функцией  $p$ , и при малых  $p$  она мала. Так, для фононов при малых  $p$  энергия  $\varepsilon = \text{const} \cdot p$ , а для магнонов при малых  $p$  энергия  $\varepsilon = \text{const} \cdot p^2$ , поэтому при  $p \rightarrow 0$  энергия квазичастиц  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Это отличие квазичастиц от упомянутых выше локализованных возбуждений приводит к тому, что при низких температурах возбуждаются именно квазичастицы с энергией  $\varepsilon \approx T$  (здесь  $T$  – температура тела), в то время как число локализованных возбуждений экспоненциально мало. Задача теории твердого тела состоит в том, чтобы установить, какое упорядочение в системе возникает при низких температурах и, соответственно, каким параметром порядка описывать систему, какие типы элементарных возбуждений возможны в системе и как энергия этих возбуждений зависит от их импульса и, наконец, как макроскопические характеристики твердого тела связаны с числом возбуждений и их энергией  $\varepsilon$ . Ниже мы будем в основном рассматривать упорядочение в системе, связанное с кристаллизацией атомов.

## 1. Простые и сложные кристаллические решетки

Практически все вещества, за исключением изотопов гелия, при понижении температуры сначала переходят из газообразного со-

стояния в жидкое, а затем кристаллизуются, образуя так называемую кристаллическую решетку.

Кристаллическая решетка характеризуется пространственной периодичностью, или трансляционной симметрией. Эти слова означают, что для каждого неограниченного кристалла существует такая тройка некопланарных векторов  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , что смещение кристалла как целого на один из этих векторов совмещает кристалл с самим собой. Так как смещение кристалла на векторы, кратные  $\mathbf{a}$ , также совмещает его с самим собой, то удобно выбрать в качестве основных векторов наименьшие векторы в данном направлении. Эти основные векторы называются трансляционными периодами кристаллической решетки. Параллелепипед, построенный на трех основных трансляционных периодах, называется элементарной ячейкой.

Легко видеть, что выбор основных векторов, а значит, и элементарной ячейки, неоднозначен. Однако объем элементарной ячейки остается одним и тем же при любом выборе ячейки. Этот объем

$$V_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \quad (1.1)$$

Если в элементарной ячейке содержится только один атом, то решетка называется простой. Если элементарная ячейка содержит несколько атомов, решетка называется сложной. Вещества с простой и сложной элементарной ячейкой имеют существенно разные физические свойства, в частности, у таких веществ разное количество колебательных мод, т.е. типов колебаний, которые могут распространяться по решетке.

Относительно элементарной ячейки необходимо сделать следующее замечание. Элементарная ячейка содержит в себе все элементы трансляционной симметрии кристалла, поскольку простым повторением элементарной ячейки можно получить весь кристалл. Но как геометрическая фигура элементарная ячейка мало симметрична по отношению к поворотам и отражениям. В простой решетке всегда можно выбрать такую элементарную ячейку, которая несет в себе информацию об элементах симметрии кристалла, связанных с поворотами и отражениями. Строится эта элементарная ячейка следующим образом.

Из некоторого атома проводится луч к ближайшему соседнему атому. Через середину луча проводится плоскость, перпендикулярная лучу. Такая операция повторяется для всех соседних атомов. Совокупность плоскостей выделяет вблизи рассматриваемого атома область пространства, которая называется ячейкой Вигнера – Зейтца. Ячейка Вигнера – Зейтца имеет объем, равный объему элементарной ячейки. Ячейка Вигнера – Зейтца обладает всеми элементами симметрии кристалла по отношению к поворотам и отражениям.

В предыдущих рассуждениях предполагалось, что кристалл представляет собой идеальную периодическую структуру. В действительности это является идеализацией. Реальное твердое тело, по меньшей мере, ограничено. Вблизи границы кристалла может быть иная кристаллическая структура. Если  $N$  – полное число атомов, то число атомов, которое находится на его поверхности, пропорционально  $N^{2/3}$ . При  $N \approx 10^{23}$  отношение  $N^{2/3}/N = 10^{-7}$ , т.е. в макроскопических телах поверхностные эффекты малы и в первом приближении ими можно пренебрегать. Но в некоторых случаях поверхностные эффекты представляют самостоятельный интерес и тогда их стремятся увеличить. Это может быть достигнуто путем уменьшения одного из размеров кристалла. Так, в микроэлектронике используются объекты, толщина которых значительно меньше их размеров в остальных направлениях. Уменьшая толщину, можно добиться того, что число атомов на поверхности кристалла будет порядка полного числа атомов в кристалле. Некоторые эффекты, обусловленные наличием поверхности, будут рассмотрены ниже.

Кроме того, большинство реальных кристаллических тел содержит целый ряд дефектов, например, вакансии, дислокации, границы зерен и др. Эти несовершенства приводят к многочисленным интересным физическим явлениям. Однако мы, как правило, будем их игнорировать, считая структуру кристалла совершенной.

Говоря о том, что при понижении температуры все вещества должны кристаллизоваться и образовывать при нулевой температуре идеальную кристаллическую решетку, мы неявно предполагаем, что

минимуму энергии твердого тела отвечает периодическое расположение атомов в пространстве. Однако такое предположение никогда не было доказано. Более того, время от времени появляются публикации, в которых утверждается, что минимуму энергии отвечает периодическая структура, в которой упорядоченное расположение атомов перемежается сбоем периодичности. Как одно из подтверждений этого можно рассматривать открытие квазикристаллов, т.е. таких кристаллов, у которых рентгеновскими измерениями обнаружена ось симметрии пятого порядка. При такой симметрии невозможно заполнить все пространство атомами регулярным образом. Поэтому в квазикристаллах упорядоченные области обязательно должны быть разделены дефектами. Неясно, однако, реализуется ли в квазикристаллах истинный минимум энергии системы или они являются неравновесными структурами.

## 2. Периодические функции

Чтобы, с одной стороны, учесть, что кристалл имеет конечные размеры, а с другой стороны, избежать рассмотрения эффектов, связанных с границей, используем периодические граничные условия. Начнем с рассмотрения одномерного кристалла, т.е. линейной цепочки. В этом случае можно избежать рассмотрения граничных эффектов, замкнув цепочку в кольцо. Если  $L$  – длина цепочки, то любая функция  $f(x)$ , заданная в произвольной точке цепочки  $x$ , должна обладать свойством

$$f(x+L) = f(x). \quad (2.1)$$

Поскольку  $f(x)$  является периодической функцией  $x$ , то ее можно разложить в ряд Фурье:

$$f(x) = \sum_k f(k)e^{ikx}, \quad (2.2)$$

где  $f(k)$  – фурье-образ функции  $f(x)$ . Функция  $f(x)$  должна обладать свойством (2.1), т.е. должны иметь место равенства

$$f(x+L) = \sum_k f(k)e^{ik(x+L)} = \sum_k f(k)e^{ikL}e^{ikx} = f(x) = \sum_k f(k)e^{ikx}. \quad (2.3)$$

Чтобы написанное равенство выполнялось при любых  $x$ , необходимо, чтобы

$$e^{ikL} = 1. \quad (2.4)$$

Это равенство будет выполняться, если

$$k = \frac{2\pi}{L}s, \quad (2.5)$$

где  $s$  – произвольные положительные и отрицательные целые числа, включая нуль. Учтем теперь, что атомы, образующие цепочку, расположены в пространстве регулярным образом, и координаты атомов равны:

$$x = na. \quad (2.6)$$

Тогда, если  $N$  – полное число атомов в цепочке, то  $L = Na$ .

При этом разложение (2.2) в ряд Фурье будет иметь вид

$$f(an) = \sum_s f(s)e^{i\frac{2\pi}{Na}san} = \sum_s f(s)e^{i\frac{2\pi}{N}sn}. \quad (2.7)$$

Хотя число слагаемых в этой сумме бесконечно (поскольку  $s$  пробегает бесконечный ряд значений от  $-\infty$  до  $+\infty$ ), число слагаемых с различными экспонентами конечно и равно числу атомов в цепочке

$N$ . Действительно, при замене  $s$  на  $s+N$  экспонента  $e^{i\frac{2\pi}{N}sn}$  приобретает множитель  $e^{i\frac{2\pi}{N}Nn} = 1$ . Это означает, что суммирование по  $s$  в (2.7) достаточно выполнить по области значений от  $s = s_0$  до  $s = s_0 + N$ , где  $s_0$  – произвольное целое число. Неоднозначному выбору  $s$  в силу равенства (2.5) отвечает неоднозначный выбор волнового числа  $k$ , а именно: к волновому числу  $k$  можно добавить произвольную добавку, кратную одномерному «вектору» обратной решетки  $2\pi/a$ , и все неэквивалентные значения  $k$  лежат на интервале длиной  $2\pi/a$ . Удобно выбрать  $s_0 = -N/2$ . Выбору  $s_0 = -N/2$  отвечает интервал для  $k$ , концы которого равны  $-\pi/a$  и  $+\pi/a$ . Число различных  $k$  в этом ин-

тервале равно  $N$ . Тем самым сохраняется число степеней свободы в системе. Раньше это было  $N$  координат атомов цепочки, теперь это  $N$  значений волновых «векторов»  $k$ .

В дальнейшем нам придется неоднократно выполнять суммирование по  $k$ . В макроскопической системе разрешенные значения  $k$  расположены очень густо и от суммирования по  $k$  можно перейти к интегрированию. Для этого учтем, что, в силу (2.5), разность  $\Delta k$  между двумя соседними значениями  $k$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L}. \quad (2.8)$$

Это позволяет записать интересующую нас сумму по  $k$  в виде

$$S = \sum_k f(k) = \sum_k f(k) \frac{L}{2\pi} \Delta k. \quad (2.9)$$

Устремляя здесь число слагаемых к бесконечности, а разность  $l-2a$  к нулю, получим

$$S = \frac{L}{2\pi} \int f(k) dk. \quad (2.10)$$

### 3. Обратная решетка

Для того чтобы избежать рассмотрения краевых эффектов в одномерном случае, мы замкнули цепочку в кольцо. В двумерном случае от краевых эффектов можно избавиться, превратив двумерную плоскость сначала в цилиндр, а затем цилиндр в тор. В трехмерном случае аналогичную процедуру проделать нельзя, но мы будем по-прежнему считать, что выполняются циклические граничные условия. Это означает, что любая функция  $f(x, y, z)$ , описывающая кристалл, удовлетворяет условию

$$f(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = f(x, y, z). \quad (3.1)$$

Здесь  $L_x, L_y, L_z$  – размеры кристалла вдоль осей  $x, y, z$  соответственно. Мы можем использовать такие граничные условия, по-

скольку для макроскопического тела его макроскопические характеристики от граничных условий не зависят.

Обобщением разложения (2.2) в ряд Фурье на трехмерный случай является следующее:

$$f(x, y, z) = \sum_{k_x, k_y, k_z} f(k_x, k_y, k_z) e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (3.2)$$

Легко понять, что обобщением соотношения (2.5) на трехмерный случай является

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} s_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} s_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} s_z. \quad (3.3)$$

Здесь  $s_x, s_y, s_z$  – положительные и отрицательные числа, включая нуль.

И, наконец, обобщение выражений (2.9), (2.10) имеет вид:

$$\sum_{k_x, k_y, k_z} f(k_x, k_y, k_z) = \frac{L_x}{2\pi} \frac{L_y}{2\pi} \frac{L_z}{2\pi} \iiint f(k_x, k_y, k_z) dk_x dk_y dk_z, \quad (3.4)$$

что можно также записать в виде

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (3.5)$$

Здесь  $V$  – объем системы.

До сих пор мы еще не учитывали, что координаты атомов  $\mathbf{r}$  в разложении (3.2) представляют собой узлы кристаллической решетки  $\mathbf{l}$ . Как известно, любой вектор решетки  $\mathbf{l}$  можно записать в виде

$$\mathbf{l} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (3.6)$$

где  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  – базисные векторы, а  $n_1, n_2, n_3$  – положительные и отрицательные целые числа или нули. Теперь нетрудно видеть, что функции  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}$  и  $e^{i\mathbf{k}'\mathbf{l}}$  совпадают, если  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$ , где вектор  $\mathbf{g}$  удовлетворяет условию

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{l} \equiv \mathbf{g} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = 2\pi n. \quad (3.7)$$

Здесь  $n$  – произвольное целое число. Удобно записать вектор  $\mathbf{g}$  в виде  $\mathbf{g} = 2\pi \mathbf{b}$ , где

$$\mathbf{b} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (3.8)$$

а  $m_i$  – целые числа. С помощью формул векторного анализа нетрудно убедиться, что если выбрать векторы  $\mathbf{b}$  равными

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{V_0}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{V_0}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{V_0}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2), \quad (3.9)$$

где  $V_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ , то вектор  $\mathbf{g}$  удовлетворяет условию (3.7).

Векторы  $\mathbf{b}$  имеют размерность обратной длины и поэтому называются обратными векторами. Так же, как из векторов  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  строится прямая решетка кристалла, из векторов  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  можно формально построить решетку, которая называется обратной решеткой. Так же, как для прямой решетки базисными являются векторы  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , для обратной решетки базисными являются векторы  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ . Транслируя систему на эти векторы, мы можем получить всю обратную решетку.

Для обратной решетки по тому же правилу, что и для прямой решетки, можно построить ячейку Вигнера – Зейтца. Ячейка Вигнера – Зейтца для прямой решетки строится следующим образом. Выбирают некоторую точку кристалла, которая является центром симметрии, в качестве центра ячейки. Из этого центра проводят векторы трансляции в ближайшие эквивалентные узлы решетки. затем строят плоскости, перпендикулярные этим векторам и проходящие через их середину. Область, которую ограничивают все такие плоскости, является ячейкой Вигнера – Зейтца. Ячейка Вигнера – Зейтца в обратном пространстве называется зоной Бриллюэна. Зона Бриллюэна является очень важной характеристикой кристалла, поскольку внутри зоны Бриллюэна лежат все физически различные векторы  $\mathbf{k}$ .

Обратная решетка представляет собой инвариантный геометрический объект, свойства которого играют важную роль в теории твердого тела.

Рассмотрим соотношение

$$\mathbf{g}\mathbf{l} = 2\pi n, \quad (3.10)$$

где  $\mathbf{g}$  – любой вектор обратной решетки, а  $\mathbf{l}$  – вектор прямой решетки. Если вектор  $\mathbf{g}$  и число  $n$  фиксированы, то соотношение (3.6) определяет в кристалле некоторую плоскость, причем вектор  $\mathbf{g}$  перпендикулярен этой плоскости. Это утверждение есть следствие известного из аналитической геометрии факта, что уравнение

$$xg_x + yg_y + zg_z = \text{const} \quad (3.11)$$

определяет в пространстве плоскость, на которой лежат концы вектора  $\mathbf{r}$ . Отсюда следует, что один из способов охарактеризовать какую-то плоскость в реальном кристалле состоит в том, чтобы задать нормаль к этой плоскости, выраженную через векторы обратной решетки. Обозначение плоскостей прямой решетки с помощью соответствующих им векторов обратной решетки эквивалентно заданию индексов Миллера. Чтобы яснее понять, что это такое, допустим, что вектор  $\mathbf{b}$  имеет вид

$$\mathbf{b} = \sum_{\alpha=1}^3 n_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha} . \quad (3.12)$$

Если вынести общий делитель, то три числа  $(n_1, n_2, n_3)$  можно представить как тройку чисел  $(p_1, p_2, p_3)$ . Эти три числа называются индексами Миллера. Числа  $p_1, p_2, p_3$  обратно пропорциональны отрезкам, которые отсекает от координатных осей плоскость в прямой решетке.

Найдем выражения для объема элементарной ячейки  $\tilde{V}$  в обратном пространстве. Из определения векторов  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  как базисных векторов обратной решетки следует, что  $\tilde{V} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ .

Подставляя сюда выражения для векторов  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  из (3.9), с помощью формул векторного анализа легко найти, что  $\tilde{V} = \frac{1}{V_0}$ .

Таким образом, объем элементарной ячейки в обратном пространстве равен обратному объему элементарной ячейки в прямом пространстве.

## 4. Колебания простой решетки

Если температура кристалла равна нулю и квантовыми эффектами можно пренебречь, то состояние кристалла можно описывать заданием положений узлов кристаллической решетки, точнее, достаточно задать координаты частиц в элементарной ячейке, а все остальные координаты можно получить путем трансляции элементарной ячейки на векторы решетки вдоль координатных осей. При учете квантовых эффектов атомы в узлах решетки колеблются даже при  $T = 0$ , и периодичность нарушается. Однако существование кристаллического состояния означает, что в широком интервале температур смещения атомов малы по сравнению с межатомным расстоянием. Для обозначения периода решетки мы будем обычно использовать символ  $a$ . Смещение атома из узла  $\mathbf{l}$  кристаллической решетки мы будем обозначать  $\mathbf{u}(\mathbf{l})$ . Количественную теорию колебаний атомов в кристаллической решетке удастся построить благодаря тому, что в задаче имеется малый параметр  $\frac{u}{a} \ll 1$ .

Но прежде чем изложить количественную теорию колебаний атома в кристаллической решетке, рассмотрим качественную сторону вопроса. Если сместить какой-то атом из положения равновесия, то возникнут силы, возвращающие атом в положение равновесия. Под действием этих сил атом будет возвращаться в положение равновесия, однако он проскочит положение равновесия, поскольку сила, действующая на атом в положении равновесия равна нулю, а скорость, которую он набрал при движении, отлична от нуля. Атом будет двигаться в прежнем направлении, пока его скорость не станет равной нулю. При этом возникнут возвращающие силы, и атом начнет двигаться в противоположном направлении. Описанная картина будет повторяться во времени, и атом начнет колебаться около положения равновесия. Так как силы отталкивания и притяжения в реальном кристалле действуют на атомы, соседние с рассматриваемым, то все атомы решетки начнут колебаться. Возникнет сложная картина колебаний всего кристалла.

Из-за того, что все атомы связаны друг с другом, частоты их колебаний не могут быть произвольными, а имеют вполне определенные значения. Эти частоты называются собственными частотами колебаний кристалла. Они определяются внутренними силами, действующими между атомами. Наша задача состоит в том, чтобы найти эти собственные частоты.

Собственные частоты в существенной мере определяются характером сил взаимодействия атомов друг с другом. Мы рассмотрим случаи, когда кристалл образован нейтральными атомами с замкнутыми электронными оболочками (так обстоит дело в инертных газах, кроме изотопов гелия, в которых велики квантовые эффекты). Эти атомы удерживаются вблизи друг друга силами Ван-дер-Ваальса, которые быстро спадают с увеличением расстояния, и поэтому достаточно учитывать лишь взаимодействие между соседними атомами в решетке.

Если смещение атома из узла  $\mathbf{l}$  равно  $\mathbf{u}(\mathbf{l})$ , а масса атома равна  $m$ , то его кинетическая энергия равна  $\frac{m\dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{l})}{2}$ . В случае простой элементарной ячейки кинетическая энергия всех атомов

$$K = \sum_{\mathbf{l}} \frac{m\dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{l})}{2}. \quad (4.1)$$

Для написания потенциальной энергии  $V$  нужно было бы задать силы, действующие между атомами. Однако ясно, что в общем случае потенциальная энергия является функцией от смещений всех атомов из положения равновесия. В состоянии равновесия все смещения должны равняться нулю. При наличии смещений, пользуясь тем обстоятельством, что смещения малы ( $\frac{u}{a} \ll 1$ ), мы можем разложить  $V$  в ряд Тейлора по смещениям. В результате

$$V = V_0 + \sum_{\mathbf{l}} \sum_{j=x,y,z} \left. \frac{\partial V}{\partial u_j(\mathbf{l})} \right|_0 u_j(\mathbf{l}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \sum_{\mathbf{l}'} \sum_j \sum_{j'} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_j(\mathbf{l}) \partial u_{j'}(\mathbf{l}')} \right|_0 u_j(\mathbf{l}) u_{j'}(\mathbf{l}') + \dots \quad (4.2)$$

Первое слагаемое в этом выражении можно опустить, поскольку оно является константой. Второе слагаемое равно нулю, так как  $\frac{\partial V}{\partial u_j(\mathbf{1})}\big|_0$  есть сила, действующая на  $\mathbf{1}$ -й атом со стороны окружающих атомов в состоянии равновесия, а эта сила равна нулю. В результате потенциальная энергия представляет собой квадратичную форму по смещениям атомов из положения равновесия  $\mathbf{u}(\mathbf{1})$ . Приближение, в котором в потенциальной энергии удерживаются лишь квадратичные по  $\mathbf{u}(\mathbf{1})$  члены, называется гармоническим приближением. Отброшенные слагаемые порядка  $\mathbf{u}^3(\mathbf{1})$  и слагаемые более высокого порядка называются ангармонизмами.

Зная кинетическую  $K$  и потенциальную  $V$  энергии, можно построить функцию Лагранжа  $L = K - V$  и уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_j(\mathbf{1})} = \frac{\partial L}{\partial u_j(\mathbf{1})}. \quad (4.3)$$

Учитывая (4.1) и (4.2), получаем из (4.3)

$$m\ddot{u}_j(\mathbf{1}) = -\sum_{\Gamma', j'} \frac{\partial^2 V}{\partial u_j(\mathbf{1}) \partial u_{j'}(\Gamma')} \bigg|_0 u_{j'}(\Gamma'). \quad (4.4)$$

В дальнейшем мы будем использовать обозначение

$$\alpha_{ik}(\mathbf{1}, \Gamma') = \frac{\partial^2 V}{\partial u_i(\mathbf{1}) \partial u_k(\Gamma')} \bigg|_0. \quad (4.5)$$

Введенную таким образом величину  $\alpha_{ik}(\mathbf{1}, \Gamma')$  мы будем называть силовой матрицей. При этом уравнения движения (4.4) записываются в виде

$$m\ddot{u}_i(\mathbf{1}) = -\sum_{\Gamma', k} \alpha_{ik}(\mathbf{1}, \Gamma') u_k(\Gamma'). \quad (4.6)$$

Полученные уравнения движения атомов в кристалле будут в дальнейшем проанализированы в общем случае. Но сначала мы рассмотрим движение атомов в линейной цепочке, причем будем предполагать, что взаимодействуют лишь атомы, расположенные в соседних узлах цепочки.

## 5. Линейная цепочка

Пусть мы имеем одномерную решетку (линейную цепочку), в которой на каждую элементарную ячейку приходится один атом. В случае, когда взаимодействуют лишь ближайшие соседи, потенциальную энергию атомов в линейной цепочке можно записать в виде

$$V = \sum_l \frac{1}{2} \alpha [u(l) - u(l+a)]^2. \quad (5.1)$$

Здесь  $l$  нумеруют координаты атомов в цепочке.

Написанное выражение можно легко получить из общей формулы (4.2), однако, такой результат естественно ожидать, исходя из простых физических соображений. Действительно, поскольку при смещении кристалла как целого, т.е. при  $u(l)$  одинаковом для всех узлов, потенциальная энергия цепочки остается неизменной, то ясно, что  $V$  должно быть функцией от разности смещений  $u(l)$  в разных узлах. В случае взаимодействия ближайших соседей  $V$  должно зависеть от разности смещений  $a$  в соседних узлах. А так как смещения в положительном и отрицательном направлениях эквивалентны, то  $V$  должно быть четной функцией этой разности. При малых смещениях  $u(l)$  достаточно удержать в выражении для потенциальной энергии квадрат разности смещений  $u(l)$  в соседних узлах.

Уравнения движения в данном случае должны иметь вид

$$m\ddot{u}(l) = -\frac{\partial V}{\partial u(l)}. \quad (5.2)$$

Подставляя сюда выражение для потенциальной энергии из (5.1), получаем

$$m\ddot{u}(l) = -\alpha [2u(l) - u(l+a) - u(l-a)]. \quad (5.3)$$

Отсюда следует, что движение атома в узле  $l$  определяется не только смещением  $u(l)$  в этом узле, но и смещениями  $u(l+a)$  и

$u(l-a)$  в соседних узлах. Поэтому при бесконечном числе атомов в линейной цепочке мы получаем бесконечную систему зацепляющихся уравнений движения. И возникает вопрос, как решить эту систему уравнений.

Для этого учтем, что если цепочка имеет длину  $L$  и она замкнута в кольцо, то смещение в произвольном узле  $l$  должно удовлетворять условию периодичности.

$$u(l+L) = u(l). \quad (5.4)$$

Поскольку  $u(l)$  является периодической функцией  $l$ , то ее можно разложить в ряд Фурье

$$u(l) = \sum_k u(k) e^{ikl}. \quad (5.5)$$

Подстановка выражения (5.5) в уравнение движения (5.3) дает

$$m \sum_k \ddot{u}(k) e^{ikl} = -\alpha \sum_k (2 - e^{ika} - e^{-ika}) u(k) e^{ikl}. \quad (5.6)$$

Приравнивая коэффициенты перед одинаковыми  $e^{ikl}$ , получаем

$$m \ddot{u}(k) = -\alpha (2 - e^{ika} - e^{-ika}) u(k) = -2\alpha (1 - \cos ka) u(k). \quad (5.7)$$

Мы получили важный результат. От системы связанных друг с другом степеней свободы, которые описывались смещениями атомов из положения равновесия  $u(l)$ , нам удалось перейти к системе несвязанных степеней свободы, которые описываются фурье-компонентами  $u(k)$ . Поскольку описание в новых переменных радикально упростилось, то эти новые переменные, или новые координаты называют нормальными координатами. Иногда их называют нормальными модами. При переходе к квантовой механике этим модам отвечают некие новые частицы, или точнее квазичастицы (поскольку они не настоящие частицы), которые называются фононами.

Полученный результат (существование несвязанных степеней свободы) является частным случаем общего утверждения, что низколежащие возбуждения в твердом теле представляют собой совокупность невзаимодействующих квазичастиц. Следует, однако, подчеркнуть, что этот результат является следствием гармонического прибли-

жения, т.е. отбрасывания членов порядка  $u^3$  и более высокого порядка в разложении потенциальной энергии по степеням смещений. При учете ангармонических слагаемых различные моды перепутаются, но перепутывание будет слабым, поскольку  $\frac{u}{a} \ll 1$ .

Решение уравнения (5.7) ищем в виде  $u(k, t) = u(k)e^{-i\omega t}$ . Подставляя это выражение в (5.7), получаем

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{m}(1 - \cos ka) = \frac{4\alpha}{m} \sin^2 \frac{ka}{2}. \quad (5.8)$$

Мы нашли ту частоту, с которой колеблется  $k$ -я нормальная мода. Зависимость частоты колебаний  $\omega$  от волнового числа  $k$  (в трехмерном случае от волнового вектора  $\mathbf{k}$ ) называется законом дисперсии. Таким образом, выражение (5.8) определяет закон дисперсии линейной цепочки. Рассмотрим два предельных случая.

В случае малых  $k$ , т.е. колебаний, длина волны которых  $\lambda$  велика по сравнению с межатомным расстоянием, выполняется неравенство  $ka \ll 1$ . При этом из (5.8) следует, что

$$\omega = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{\frac{1}{2}} ak. \quad (5.9)$$

Таким образом, при малых  $k$  закон дисперсии колебаний линейной цепочки является линейным.

При  $ka \rightarrow \pi$  частота колебаний  $\omega = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ , а  $\frac{d\omega}{dk} \rightarrow 0$ . В этой области значений  $k$  наблюдается сильная дисперсия колебаний, т.е. существенное отклонение закона дисперсии от линейного. График зависимости частоты  $\omega$  от  $k$  при произвольных  $k$  представлен на рисунке 5.1.

Интервал от  $-\frac{\pi}{a}$  до  $\frac{\pi}{a}$  представляет собой зону Бриллюэна в одномерном случае. Поскольку разрешенные значения  $k$  равны  $\frac{2\pi n}{L}$  и  $L = Na$ , где  $N$  – число атомов в цепочке, то перебирая разрешенные  $n$ , легко убедиться, что число различных значений  $k$ , лежащих в зоне Бриллюэна, равно  $N$ . Это означает, что при переходе от исходных координат к нормальным координатам число степеней свободы в системе сохраняется.

## 6. Поляризация колебаний. Закон дисперсии простой решетки в общем случае

Рассмотрим колебания реального трехмерного кристалла, атомы которого образуют простую решетку (т.е. решетку с одним атомом на элементарную ячейку).

В разделе 4 мы получили следующее уравнение движения

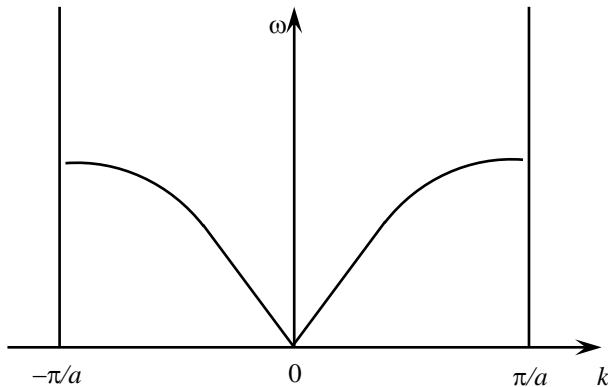


Рис. 5.1. Закон дисперсии нормальных колебаний в случае линейной цепочки

атомов в трехмерном кристалле

$$m\ddot{u}_i(\mathbf{l}) = -\sum_{\Gamma',k} \alpha_{ik}(\mathbf{l},\Gamma') u_k(\Gamma'). \quad (6.1)$$

Прежде чем переходить к решению этого уравнения, установим два важных свойства силовой матрицы  $\alpha_{ik}(\mathbf{l},\Gamma')$ . Для этого учтем, что в бесконечном кристалле или в кристалле с циклическими граничными условиями все атомы эквивалентны, и поэтому силовая матрица  $\alpha_{ik}(\mathbf{l},\Gamma')$  должна зависеть не от  $\mathbf{l}$  и  $\Gamma'$  в отдельности, а лишь от разности  $\mathbf{l}-\Gamma'$ , т.е.

$$\alpha_{ik}(\mathbf{l},\Gamma') = \alpha_{ik}(\mathbf{l}-\Gamma'). \quad (6.2)$$

Чтобы установить еще одно свойство матрицы  $\alpha_{ik}(\mathbf{l}-\Gamma')$ , заметим, что при смещении всех атомов кристалла на одну и ту же величину  $\mathbf{u}$  сила, действующая на атом в любом узле  $\mathbf{l}$ , будет равна нулю. Поэтому, если сместить все атомы, например, вдоль оси 1 на одну и ту же величину  $u_1$ , то выражение в правой стороне уравнения (6.1) должно обратиться в нуль. Но в этом случае выражение в правой стороне можно записать в виде:

$$\sum_{\Gamma',k} \alpha_{ik}(\mathbf{l}-\Gamma') u_k = u_1 \sum_{\Gamma'} \alpha_{i1}(\mathbf{l}-\Gamma') = 0. \quad (6.3)$$

Таким образом, силовая матрица должна удовлетворять условию

$$\sum_{\Gamma'} \alpha_{ik}(\mathbf{l}-\Gamma') = \sum_{\Gamma'} \alpha_{ik}(\mathbf{l}-\Gamma') = 0. \quad (6.4)$$

Возвращаясь к уравнению (6.1) и заменяя смещение атома в узле  $\mathbf{l}$  его разложением в ряд Фурье

$$\mathbf{u}(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad (6.5)$$

можно переписать (6.5) следующим образом:

$$m\ddot{u}_i(\mathbf{k},t) = -\sum_{\Gamma',j} \alpha_{ij}(\mathbf{l}-\Gamma') e^{i\mathbf{k}(\Gamma'-\mathbf{l})} u_j(\mathbf{k},t). \quad (6.6)$$

Определим теперь фурье-образ силовой матрицы  $\alpha_{ij}(\mathbf{k})$  с помощью соотношения

$$\sum_{\Gamma'} \alpha_{ij}(\mathbf{l}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} = \alpha_{ij}(\mathbf{k}). \quad (6.7)$$

Такое определение означает, что разложение  $\alpha_{ij}(\mathbf{l})$  в ряд Фурье мы записываем иначе, чем разложение в ряд Фурье смещения  $u(\mathbf{l})$ , а именно,

$$\alpha_{ij}(\mathbf{l}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{ij}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (6.8)$$

Множитель  $\frac{1}{N}$  в правой стороне (6.8) избавляет от необходимости писать множитель  $N$  перед  $\alpha_{ij}(\mathbf{k})$  в большом количестве формул.

Будем искать решение уравнения (6.6) в виде

$$\mathbf{u}(\mathbf{k}, t) = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}) u(\mathbf{k}) e^{-i\omega t}. \quad (6.9)$$

Вектор  $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})$  называют вектором поляризации колебания. Колебания могут быть продольными и поперечными. Если  $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}) \parallel \mathbf{k}$ , колебание называют продольным, если  $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}) \perp \mathbf{k}$ , то колебания называют поперечными. В общем случае колебание может иметь как продольную, так и поперечную составляющие.

Подставляя (6.9) в (6.6) и учитывая определение (6.7), приходим к уравнению

$$m\omega^2 \varepsilon_i(\mathbf{k}) = \sum_j \alpha_{ij}(\mathbf{k}) \varepsilon_j(\mathbf{k}). \quad (6.10)$$

Мы получили систему уравнений, определяющую частоты собственных колебаний кристалла  $\omega(\mathbf{k})$ , и компоненты соответствующих им векторов поляризации  $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ . Индексы  $i$  и  $j$  нумеруют компоненты вектора  $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})$  и в трехмерном случае пробегает значения 1, 2, 3. Но прежде чем рассматривать трехмерный случай, проанализируем уравнение (6.10) в двумерном случае.

В двумерном случае  $i$  и  $j$  принимают значения 1, 2 и в развернутом виде система уравнений (6.10) записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
m\omega^2 \varepsilon_1(\mathbf{k}) &= \alpha_{11}(\mathbf{k}) \varepsilon_1(\mathbf{k}) + \alpha_{12}(\mathbf{k}) \varepsilon_2(\mathbf{k}); \\
m\omega^2 \varepsilon_2(\mathbf{k}) &= \alpha_{21}(\mathbf{k}) \varepsilon_1(\mathbf{k}) + \alpha_{22}(\mathbf{k}) \varepsilon_2(\mathbf{k}).
\end{aligned}
\tag{6.11}$$

Полученная система линейных однородных алгебраических уравнений относительно  $\varepsilon_j(\mathbf{k})$  имеет нетривиальное решение при условии, что ее определитель равен нулю.

Раскрывая определитель, получаем дисперсионное уравнение

$$m^2 \omega^4 - m(\alpha_{11} + \alpha_{22}) \omega^2 + \alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{12} \alpha_{21} = 0. \tag{6.12}$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned}
\omega^2(\mathbf{k}) &= \frac{\alpha_{11}(\mathbf{k}) + \alpha_{22}(\mathbf{k})}{2m} \pm \\
&\pm \left[ \left( \frac{\alpha_{11}(\mathbf{k}) + \alpha_{22}(\mathbf{k})}{2m} \right)^2 - \frac{\alpha_{11}(\mathbf{k}) \alpha_{22}(\mathbf{k}) - \alpha_{12}(\mathbf{k}) \alpha_{21}(\mathbf{k})}{m^2} \right]^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}
\tag{6.13}$$

Приводя подобные под корнем, получаем

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} \left\{ \alpha_{11}(\mathbf{k}) + \alpha_{22}(\mathbf{k}) \pm [(\alpha_{11}(\mathbf{k}) - \alpha_{22}(\mathbf{k}))^2 + 4\alpha_{12}(\mathbf{k}) \alpha_{21}(\mathbf{k})]^{1/2} \right\}.
\tag{6.14}$$

Мы видим, что в двумерном случае дисперсионное уравнение, из которого находятся собственные частоты  $\omega(\mathbf{k})$ , имеет два решения. Поэтому мы будем ставить у собственной частоты  $\omega(\mathbf{k})$  и собственного вектора  $\varepsilon(\mathbf{k})$  индекс  $\lambda$ , нумерующий решение. В данном случае  $\lambda$  принимает два значения ( $\lambda = +$  и  $\lambda = -$ ). Разные  $\lambda$  описывают разную поляризацию собственных колебаний.

Найдем, как собственные частоты  $\omega_\lambda(\mathbf{k})$  зависят от  $\mathbf{k}$  при малых  $\mathbf{k}$  (соответствующие длины волн должны быть большими по сравнению с межатомным расстоянием). Для этого нужно найти, как фурье-компоненты силовой матрицы  $\alpha_{ij}(\mathbf{k})$  зависят от  $\mathbf{k}$ . Фурье-компоненты  $\alpha_{ij}(\mathbf{k})$  связаны с  $\alpha_{ij}(\mathbf{l})$  соотношением (6.7). Мы рассмотрим ниже случаи квадратной решетки, в которой взаимодействуют лишь ближайшие соседи. В этом случае отличны от нуля следующие

элементы силовой матрицы  $\alpha_{ij}(\mathbf{l})$ :  $\alpha_{ij}(0)$ ,  $\alpha_{ij}(\pm\mathbf{a}_x)$ ,  $\alpha_{ij}(\pm\mathbf{a}_y)$ , где  $\mathbf{a}_x$  и  $\mathbf{a}_y$  – основные векторы решетки в направлении осей  $x$  и  $y$  соответственно. Поскольку, в силу (6.4), в общем случае

$$\sum_I \alpha_{ij}(\mathbf{l}) = 0, \quad (6.15)$$

то в рассматриваемом случае должно выполняться соотношение

$$\alpha_{ij}(0) + 2\alpha_{ij}(\mathbf{a}_x) + 2\alpha_{ij}(\mathbf{a}_y) = 0. \quad (6.16)$$

Для квадратной решетки  $\alpha_{ij}(\mathbf{a}_x) = \alpha_{ij}(\mathbf{a}_y)$  и из (6.16) следует,

что  $\alpha_{ij}(\mathbf{a}_x) = -\frac{1}{4}\alpha_{ij}(0)$ . Используя этот результат, из (6.6) получаем

$$\alpha_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{a}} \alpha_{ij}(\mathbf{a}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} = \frac{\alpha_{ij}(0)}{2} (2 - \cos k_x a_x - \cos k_y a_y) \quad (6.17)$$

При малых  $k$  ( $ka \ll 1$ ) имеем отсюда

$$\alpha_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{\alpha_{ij}(0)}{4} (k_x^2 a_x^2 + k_y^2 a_y^2) = \frac{\alpha_{ij}(0)}{4} (k_x^2 + k_y^2) a^2 = \frac{\alpha_{ij}(0)}{4} k^2 a^2. \quad (6.18)$$

Для квадратной решетки  $\alpha_{22}(0) = \alpha_{11}(0)$  и  $\alpha_{21}(0) = \alpha_{12}(0)$ . С учетом этих соотношений из (6.14) и (6.18) получаем

$$\omega_\lambda^2 = \frac{a^2}{4m} [\alpha_{11}(0) \pm \alpha_{12}(0)] k^2 \equiv c_\lambda^2 k^2. \quad (6.19)$$

Таким образом, при малых  $k$  закон дисперсии является линейным, т.е. собственная частота  $\omega_\lambda = c_\lambda k$ , где константа  $c_\lambda$  имеет размерность скорости и совпадает со скоростью звука продольных (при  $\lambda = +$ ) и поперечных (при  $\lambda = -$ ) колебаний. Подчеркнем, что этот результат справедлив при произвольных короткодействующих силах взаимодействия между атомами решетки. Величина скорости звука определяется величиной потенциала взаимодействия атомов и растет вместе с этим потенциалом.

Обратимся теперь к трехмерному случаю. В этом случае уравнение (6.11) записывается в виде

$$\begin{aligned}
m\omega^2 \varepsilon_1(\mathbf{k}) &= \alpha_{11}(\mathbf{k}) \varepsilon_1(\mathbf{k}) + \alpha_{12}(\mathbf{k}) \varepsilon_2(\mathbf{k}) + \alpha_{13}(\mathbf{k}) \varepsilon_3(\mathbf{k}); \\
m\omega^2 \varepsilon_2(\mathbf{k}) &= \alpha_{21}(\mathbf{k}) \varepsilon_1(\mathbf{k}) + \alpha_{22}(\mathbf{k}) \varepsilon_2(\mathbf{k}) + \alpha_{23}(\mathbf{k}) \varepsilon_3(\mathbf{k}); \\
m\omega^2 \varepsilon_3(\mathbf{k}) &= \alpha_{31}(\mathbf{k}) \varepsilon_1(\mathbf{k}) + \alpha_{32}(\mathbf{k}) \varepsilon_2(\mathbf{k}) + \alpha_{33}(\mathbf{k}) \varepsilon_3(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{6.20}$$

Условие существования у этой системы уравнений нетривиального решения состоит в том, чтобы ее определитель обращался в нуль. Легко показать, что из требования обращения определителя в нуль мы получим кубическое уравнение относительно  $\omega^2$ . В соответствии с основной теоремой алгебры такое уравнение будет иметь три корня. Как и в двумерном случае, мы будем нумеровать эти корни индексом  $\lambda$ . В данном случае этот индекс пробегает три значения, отвечающие трем возможным поляризациям колебаний. В случае кубической решетки одно из колебаний будет продольным, а два других поперечными. При этом скорость продольных колебаний будет больше скорости поперечных колебаний. Это обусловлено тем, что продольные колебания связаны со сжатием или разряжением кристалла, а поперечные – со сдвигом атомов при колебаниях. Для произвольного кристалла колебания не являются ни поперечными, ни продольными.

Анализ, аналогичный проведенному для двумерного случая, показывает, что при произвольных короткодействующих силах взаимодействия для малых  $k$  ( $ka \ll 1$ ) закон дисперсии колебаний является линейным, т.е.  $\omega_\lambda = c_\lambda k$ . Отклонения зависимости  $\omega_\lambda(\mathbf{k})$  от линейной называется дисперсией. Точный вид функции  $\omega_\lambda(\mathbf{k})$  при больших  $k$  не может быть рассчитан в общем случае. Единственное общее утверждение, которое можно сделать, состоит в том, что все корни должны быть непрерывными функциями  $k$  и периодическими, с периодом обратной решетки, т.е.  $\omega_\lambda(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = \omega_\lambda(\mathbf{k})$ , где  $\mathbf{g}$  – любой вектор обратной решетки.

В принципе, зависимость  $\omega_\lambda(\mathbf{k})$  при больших  $k$  можно было бы найти, зная силовые постоянные кристалла. Но практически обычно определяют закон дисперсии  $\omega_\lambda(\mathbf{k})$  для различных направлений в

кристалле по данным о дифракции нейтронов или рентгеновских лучей, а затем пытаются подобрать силовые постоянные.

## 7. Колебания сложной решетки. Линейная цепочка

До сих пор мы рассматривали свойства кристаллов, у которых элементарная ячейка является простой, т.е. содержит лишь один атом. Обратимся теперь к рассмотрению кристаллов со сложной элементарной ячейкой. Общеизвестным примером кристалла со сложной элементарной ячейкой является кристалл каменной соли  $\text{NaCl}$ . При образовании кристалла каменной соли атом натрия отдает свой единственный электрон на внешней электронной оболочке атому хлора, у которого при этом образуется замкнутая электронная оболочка. В результате возникают положительно заряженные ионы натрия и отрицательно заряженные ионы хлора. Кристалл в этом случае состоит из двух подрешеток, одна из которых заряжена положительно, а другая – отрицательно. Ясно, что в таком кристалле на одну элементарную ячейку приходится два атома, поскольку для получения всего кристалла необходимо транслировать как ион натрия, так и ион хлора. Оказывается, что наличие нескольких атомов в элементарной ячейке приводит к качественно новым свойствам спектра элементарных возбуждений кристалла.

Рассмотрение вопроса о спектре колебаний в кристаллах со сложной элементарной ячейкой мы начнем с анализа спектра линейной цепочки, изображенной на рисунке 7.1. При этом мы ограничимся случаем, когда взаимодействуют лишь ближайшие соседи (отметим, что такая модель не описывает  $\text{NaCl}$ , в котором взаимодействие ионов натрия и хлора является дальнедействующим).

Примем, что расстояние между атомами одинаково и равняется  $a$ , и что взаимодействие всех атомов также является одинаковым и описывается силовой постоянной  $\alpha$ . Будем считать, что атомы отличаются только величиной массы: масса атома сорта 1 равна  $m_1$ , а масса

атомов сорта 2 равна  $m_2$ . Поскольку в данном случае элементарная ячейка содержит два атома, то смещение атома в цепочке будем записывать в виде  $u_s(l)$ , где  $s=1,2$  нумеруют сорт атома в ячейке, а  $l$  – нумеруют сами ячейки. Так как ячейка содержит два атома, а расстояние между атомами равняется  $a$ , то значения  $l$  в двух соседних ячейках отличаются на  $2a$ .

Кинетическая энергия атомов цепочки

$$K = \sum_{l,s} \frac{m_s \dot{u}_s^2(l)}{2}. \quad (7.1)$$

Потенциальная энергия является функцией от разностей смещений атомов в соседних узлах. Выражение для потенциальной энергии легко получить, обобщая выражение (5.1) для простой решетки на случай сложной решетки с двумя атомами на элементарную ячейку. Результат имеет вид

$$V = \frac{1}{4} \alpha \sum_l \{ 2[u_1(l) - u_2(l)]^2 + [u_2(l) - u_1(l+2a)]^2 + [u_1(l) - u_2(l-2a)]^2 \}. \quad (7.2)$$

Первое слагаемое в (7.2) учитывает взаимодействие атомов внутри ячейки с номером  $l$ , второе слагаемое учитывает взаимодействие атомов ячейки  $l$  и ближайшей ячейки справа от нее (т.е. ячейки с номером  $l+2a$ ), и наконец, третье слагаемое учитывает взаимодействие

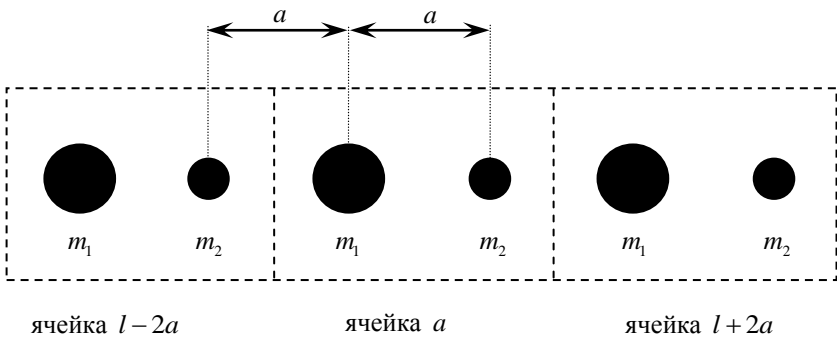


Рис. 7.1. Двухатомная линейная цепочка

атомов ячейки  $l$  и ближайшей ячейки слева от нее (т.е. ячейки с номером  $l-2a$ ). Дополнительный по сравнению с (5.1) множитель  $1/2$  в (7.2) введен для того, чтобы не учитывать одно и тоже взаимодействие атомов дважды.

Зная кинетическую и потенциальную энергию, легко написать уравнение движения атома сорта  $s$  в узле  $l$ . Подставляя выражение (7.2) в уравнения

$$m_s \ddot{u}_s(l) = -\frac{\partial V}{\partial u_s(l)}, \quad (7.3)$$

получим для  $s=1$

$$m_1 \ddot{u}_1(l) = -\alpha[2u_1(l) - u_2(l) - u_2(l-2a)], \quad (7.4)$$

и для  $s=2$

$$m_2 \ddot{u}_2(l) = -\alpha[2u_2(l) - u_1(l) - u_1(l+2a)]. \quad (7.5)$$

Мы получили систему зацепляющихся уравнений, в которых движение атомов в ячейке  $l$  зацепляется за движением в соседних ячейках  $l+2a$  и  $l-2a$ . Чтобы решить эту систему уравнений, следует перейти к нормальным координатам, т.е. разложить смещение в ячейке  $l$  в ряд Фурье:

$$u_s(l) = \sum_k u_s(k) e^{ikl}. \quad (7.6)$$

Подставляя  $u_s(l)$  из (7.6) в уравнения движения и считая, что решение гармонически зависит от времени, т.е.  $u_s(k, t) = u_s(k) e^{-i\omega t}$ , получим из (7.4), (7.5):

$$\begin{aligned} -\omega^2 m_1 u_1(k) &= -\alpha[2u_1(k) - u_2(k) - u_2(k) e^{-2ika}]; \\ -\omega^2 m_2 u_2(k) &= -\alpha[2u_2(k) - u_1(k) - u_1(k) e^{2ika}]. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Полученная система линейных однородных уравнений относительно  $u_1(k)$  и  $u_2(k)$  имеет нетривиальное решение, если ее определитель обращается в нуль. Из условия обращения в нуль определителя получаем уравнение относительно  $\omega^2$ :

$$(m_1 \omega^2 - 2\alpha)(m_2 \omega^2 - 2\alpha) - \alpha^2 (1 + e^{-2ika})(1 + e^{2ika}) = 0, \quad (7.8)$$

т.е.

$$\omega^4 - 2\alpha \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \omega^2 + \frac{2\alpha^2}{m_1 m_2} (1 - \cos 2ka) = 0. \quad (7.9)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\omega^2 = \frac{\alpha(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \pm \left\{ \left[ \frac{\alpha(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^2 - \frac{2\alpha^2}{m_1 m_2} (1 - \cos 2ka) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (7.10)$$

Мы нашли два решения дисперсионного уравнения (отвечающие знаку «плюс» и «минус» перед вторым слагаемым в (7.10)), т.е. в одномерном случае для сложной решетки с двумя атомами на элементарную ячейку имеется две собственные частоты. Поэтому мы будем приписывать собственной частоте  $\omega$  индекс  $\lambda$ , который нумерует эти решения. Найдем, каким образом собственные частоты  $\omega_-$  и  $\omega_+$  зависят от  $k$  при малых  $k$ , точнее, при  $ka \ll 1$ . Соответствующие длины волн велики по сравнению с межатомным расстоянием. При  $ka \ll 1$

$$1 - \cos 2ka = 2(ka)^2, \quad (7.11)$$

и выражение (7.10) может быть переписано в виде

$$\omega_\lambda^2 = \frac{\alpha(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \left\{ 1 \pm \left[ 1 - \frac{2m_1 m_2 (ka)^2}{(m_1 + m_2)^2} \right] \right\}. \quad (7.12)$$

При получении этого выражения было учтено, что при  $ka \ll 1$  второе слагаемое под корнем в (7.10) мало и корень можно заменить его разложением в ряд Тейлора  $\left( [1 - x]^{\frac{1}{2}} \cong 1 - \frac{1}{2}x \right)$ .

Благодаря малости  $ka$  второе слагаемое в квадратных скобках в (7.12) мало и для собственной частоты  $\omega_+$  оно может быть опущено. В результате при малых  $k$ , выбирая в (7.12) знак  $+$ , получаем

$$\omega_+ = \left[ \frac{2\alpha(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7.13)$$

Эта частота не зависит от  $k$ . При вычислении частоты  $\omega_-$  второе слагаемое, несмотря на его малость, следует удерживать. Выбирая в (7.12) знак  $-$ , получаем при малых  $k$

$$\omega_- = \left( \frac{2\alpha}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{1}{2}} ak \equiv ck, \quad (7.14)$$

т.е. для собственной частоты  $\omega_-$  закон дисперсии колебаний является линейным.

Если исследовать выражение (7.10) при произвольных  $k$ , то зависимость собственных частот  $\omega_-$  и  $\omega_+$  от  $k$  будет иметь вид, представленный на рисунке 7.2. Колебания, отвечающие собственной частоте  $\omega_-$ , называются акустическими, а частоте  $\omega_+$  – оптическими.

Выясним, каков характер движения атомов в цепочке при акустических и оптических колебаниях. В случае акустических колебаний при  $ka \rightarrow 0$  собственная частота  $\omega_-(k) \rightarrow 0$ . С помощью (7.7) нетрудно убедиться, что в этом случае  $u_1(k) = u_2(k)$ . Таким образом, при акустических колебаниях атомы обоих сортов движутся в длинноволновой волне сжатия или разряжения как целое. При оптических колебаниях в

длинноволновом пределе собственная частота  $\omega_+ = \left[ \frac{2\alpha(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^{\frac{1}{2}}$  и

из (7.7) следует, что  $u_2 = -\frac{m_1}{m_2} u_1$ , т.е. при оптических колебаниях ато-

мы разных подрешеток движутся навстречу друг другу. Если заряды этих атомов различны, то при оптических колебаниях по кристаллу распространяется волна электрической поляризации. Говорят, что возникает оптически активный осциллирующий дипольный момент – с этим и связано название этой моды. Часто говорят, что при акустических колебаниях атомы в элементарной ячейке движутся синфазно, а при оптических – противозазно.

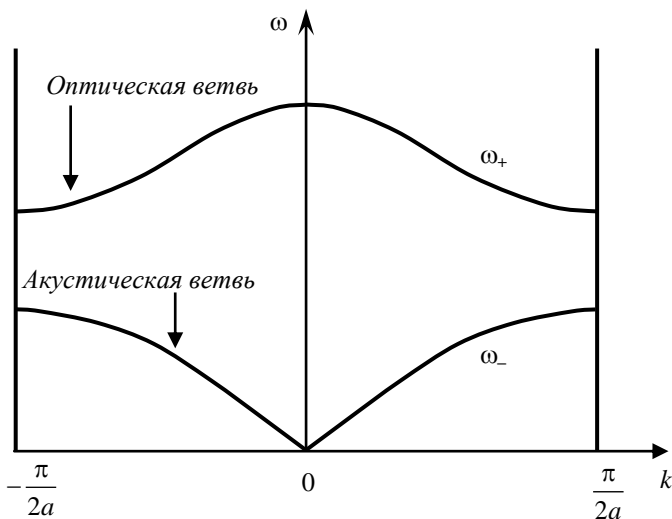


Рис. 7.2. Закон дисперсии двухатомной цепочки

Из характера движения атомов при акустических и оптических колебаниях легко понять вид закона дисперсии при малых  $k$ . В случае акустических колебаний, когда атомы движутся синфазно, пределу малых  $k$  (больших длин волн  $\lambda$ ) соответствует смещение кристалла как целого. Энергия такого движения  $\varepsilon = \hbar\omega_-$  должна стремиться к нулю, что совпадает с результатом, следующим из  $\omega_- = ck$ . В случае оптических колебаний при  $k \rightarrow 0$  атомы одного сорта как целое смещаются относительно атомов другого сорта. Упругость решетки препятствует такому смещению, поэтому при  $k \rightarrow 0$  частота  $\omega_+$  отлична от нуля.

## 8. Колебания сложной решетки. Общий случай

Рассмотрим колебания трехмерного кристалла, элементарная ячейка которого содержит  $q$  атомов. Как и в одномерном случае, бу-

дем нумеровать различные атомы в элементарной ячейке с помощью индекса  $s$  и обозначим через  $\mathbf{u}_s(\mathbf{l})$  смещение  $s$ -го атома в элементарной ячейке с номером  $\mathbf{l}$ . Соответственно проекции вектора  $\mathbf{u}_s(\mathbf{l})$  на координатные оси будем обозначать через  $u_s^i(\mathbf{l})$ , где  $i = 1, 2, 3$ . Тогда функция Лагранжа малых колебаний кристалла может быть записана в виде

$$L = \sum_{\mathbf{l}, s} \frac{m_s u_s^2(\mathbf{l})}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} \sum_{s, s'} \sum_{i, k} \alpha_{ss'}^{ik} (\mathbf{l} - \mathbf{l}') u_s^i(\mathbf{l}) u_{s'}^k(\mathbf{l}'). \quad (8.1)$$

Этой функции Лагранжа отвечают следующие уравнения движения (уравнения Лагранжа):

$$m_s \ddot{u}_s^i(\mathbf{l}) = - \sum_{\mathbf{l}', s', k} \alpha_{ss'}^{ik} (\mathbf{l} - \mathbf{l}') u_{s'}^k(\mathbf{l}'). \quad (8.2)$$

Мы получили систему, число уравнений в которой равно числу атомов, умноженному на три. Чтобы решить эту систему уравнений, необходимо перейти к нормальным координатам, т.е. разложить смещение в ряд Фурье. Запишем смещение  $s$ -го атома в элементарной ячейке с номером  $\mathbf{l}$  в виде

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{l}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}) u_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l} - i\omega t}, \quad (8.3)$$

где  $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})$  – вектор поляризации колебаний. Подставляя это выражение в уравнение движения (8.2) и заменяя силовую матрицу  $\alpha_{ss'}^{ik}(\mathbf{l} - \mathbf{l}')$  ее разложением в ряд Фурье, получим

$$\omega^2 m_s \varepsilon_s^i(\mathbf{k}) = \sum_{s', j} \alpha_{ss'}^{ij}(\mathbf{k}) \varepsilon_{s'}^j(\mathbf{k}). \quad (8.4)$$

Мы пришли к системе  $3q$  линейных, однородных алгебраических уравнений относительно  $\varepsilon_s^i(\mathbf{k})$ . Эта система будет иметь нетривиальные решения, если ее определитель равняется нулю. Легко понять, что приравняв ее определитель нулю, мы получим уравнение степени  $3q$  относительно  $\omega^2$ . В соответствии с основной теоремой алгебры, такое уравнение будет иметь  $3q$  корней. Эти решения называются ветвями колебаний. Анализ показывает, что для короткодей-

ствующего потенциала взаимодействия три ветви являются акустическими, т.е. для них  $\omega \rightarrow 0$  при  $k \rightarrow 0$ . Остальные  $3q-3$  ветвей являются оптическими и для них при  $k \rightarrow 0$  собственные частоты  $\omega$  отличны от нуля.

## 9. Квантовомеханическое описание

До сих пор наше описание движения атомов в кристалле было классическим, т.е. основывалось на представлениях классической механики Ньютона. Однако классическое описание движения частиц с малой массой является лишь приближенным. Правильное описание должно быть квантовомеханическим. Задача состоит в том, чтобы, как говорят, проквантовать движение атомов в кристалле. Прежде чем выполнить поставленную задачу, вспомним, чем квантовомеханическое описание отличается от классического.

В классической механике мы задаем координату частицы  $\mathbf{r}_0$  в некоторый момент времени  $t_0$  и ее импульс  $\mathbf{p}_0$  в тот же момент времени. Если известны силы, действующие на частицу, то координата частицы  $\mathbf{r}$  и ее импульс  $\mathbf{p}$  в произвольный момент времени  $t$  находится с помощью решения уравнения Ньютона.

В квантовой механике можно говорить лишь о вероятности того, что частица имеет некоторое значение координаты  $\mathbf{r}$  и импульса  $\mathbf{p}$ , и о среднем значении координаты и импульса. Состояние частицы в произвольный момент времени  $t$  описывается путем задания волновой функции  $\psi(\mathbf{r}, t)$ . Квадрат модуля волновой функции  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  есть вероятность данного значения координаты в момент времени  $t$ . Среднее значение координаты  $\langle \mathbf{r} \rangle$  находится с помощью выражения

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} . \quad (9.1)$$

Учитывая, что  $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ , это выражение можно записать в виде

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \psi^* (\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi (\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} . \quad (9.2)$$

Аналогичным образом записывается и выражение для среднего импульса:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \psi^* (\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \psi (\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} . \quad (9.3)$$

В правой стороне (9.3) между  $\psi^*$  и  $\psi$  стоит оператор импульса  $\hat{\mathbf{p}}$ .

Волновая функция  $\psi$  (ее также называют амплитудой вероятности) удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi , \quad (9.4)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона (гамильтониан).

В простейшем случае одной частицы в произвольном внешнем поле  $V(\mathbf{r})$  гамильтониан  $\hat{H}$  имеет следующий вид (в координатном представлении):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) . \quad (9.5)$$

Входящий в правую сторону (9.5) оператор  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$  есть вектор с компо-

нентами  $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$  вдоль осей  $x, y, z$  соответственно, т.е.

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \equiv \nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) . \quad (9.6)$$

Квадрат этого вектора

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (9.7)$$

называют *лапласианом*.

Важным частным случаем решения уравнения Шредингера является следующее:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \quad (9.8)$$

где  $E$  – некоторая энергия.

Подставив выражение (9.8) в (9.4), получим

$$i\hbar(-iE/\hbar)\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) = \hat{H}\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \quad (9.9)$$

т.е.

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (9.10)$$

Это уравнение называется стационарным (не зависящим от времени) уравнением Шредингера. Оно имеет решение не при всех значениях  $E$ . Те значения энергии  $E$ , при которых (9.10) имеет решение, называются собственными значениями уравнения Шредингера. Соответствующие этим собственным значениям волновые функции  $\psi$  называют собственными функциями.

Полезно найти решение (9.10) в некоторых частных случаях.

Начнем со случая свободной частицы. При этом  $V(\mathbf{r}) = 0$ . Для свободной частицы в одномерном случае уравнение Шредингера приобретает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi. \quad (9.11)$$

Решение этого уравнения следует искать в виде

$$\psi = Ce^{ikx}, \quad (9.12)$$

где  $C$  – нормировочная константа.

Подставляя решение (9.12) в уравнение (9.11), находим, что это уравнение удовлетворяется при

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (9.13)$$

В классической механике состояние свободной частицы характеризуется импульсом  $p$ . Ее энергия равна  $E = \frac{p^2}{2m}$ . Из (9.13) следует, что в квантовой механике  $p = \hbar k$ , где  $k$  – волновое число, связанное с дли-

ной волны соотношением  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Таким образом, мы видим, что в квантовой механике частице с импульсом  $p$  сопоставляется волна, длина которой равна  $\lambda$ . Эта длина волны называется длиной волны де Бройля.

Чтобы почувствовать масштаб длины волны де Бройля для частиц различной массы, оценим длину волны де Бройля для электрона и протона, движущихся со скоростью  $v = 10^5$  см/с.

Учитывая, что

$$p = mv = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}, \quad (9.14)$$

получаем для длины волны де Бройля

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv}. \quad (9.15)$$

Отсюда следует, что для электрона ( $m_e \approx 10^{-27}$  г) длина волны де Бройля

$$\lambda_e = \frac{2\pi \cdot 10^{-27}}{10^{-27} \cdot 10^5} \text{ см} \approx 2\pi \cdot 10^{-5} \text{ см}. \quad (9.16)$$

Для протона ( $m_p \approx 10^{-24}$  г)

$$\lambda_p = \frac{2\pi \cdot 10^{-27}}{1,8 \cdot 10^3 \cdot 10^{-27} \cdot 10^5} \text{ см} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (9.17)$$

Таким образом, на расстояниях порядка межатомных протоны, а тем более электроны уже нельзя рассматривать как точечные частицы. Правильным описанием этих частиц на таких масштабах является квантовое описание.

В случае свободной частицы в трехмерном пространстве уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi. \quad (9.18)$$

Легко убедиться, что решением этого уравнения является

$$\psi(\mathbf{r}) = C \exp(ik_x x) \exp(ik_y y) \exp(ik_z z) = C \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (9.19)$$

Здесь нормировочная постоянная

$$C = \frac{1}{\sqrt{V}}, \quad (9.20)$$

где  $V$  – объем системы.

В атоме электрон взаимодействует с протоном. При этом потенциальная энергия электрона является функцией координат. Чтобы описать притяжение электрона к протону говорят, что электрон попадает в потенциальную яму.

Простейшим видом потенциальной ямы является потенциальный ящик. Одномерный потенциальный ящик имеет вид, изображенный на рис. 9.1.

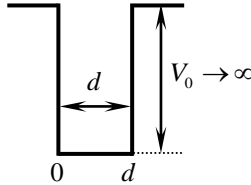


Рис. 9.1. Потенциальный ящик

Из рисунка следует, что при  $-\infty < x < 0$  и  $x > d$  потенциальная энергия частицы постоянна и равна  $V_0$ , а при  $d \geq x \geq 0$  потенциальная энергия постоянна и равна нулю. Такой вид потенциальной энергии моделирует притяжение между частицами.

Ниже мы ограничимся случаем, когда  $V_0 \rightarrow \infty$ . В этом случае частица не может попасть в область, где  $V_0 \neq 0$ . Поэтому при решении уравнения Шредингера мы должны считать, что в области  $d \geq x \geq 0$  частица является свободной, а на границах этой области волновая функция должна обращаться в нуль. Это граничное условие означает, что при  $V_0 \rightarrow \infty$  частица не проникает под потенциальный барьер.

Будем искать решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальном ящике, изображенном на рисунке, в виде

$$\psi(x) = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx. \quad (9.21)$$

Из граничных условий

$$\psi(0) = \psi(d) = 0 \quad (9.22)$$

следует, что  $C_2 = 0$  и что  $\sin kd = 0$ , то есть

$$kd = \pi n, \quad (9.23)$$

где  $n$  – любое целое число, исключая 0. Таким образом, волновая функция

$$\psi = C \sin \frac{\pi n x}{d}. \quad (9.24)$$

Нормировочную константу  $C$  находим из условия

$$\int_0^d |\psi|^2 dx = C^2 \int_0^d \sin^2 kx dx = C^2 \int_0^d \frac{1 - \cos 2kx}{2} dx = \frac{C^2}{2} d = 1. \quad (9.25)$$

Энергия данной частицы равна  $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi n}{d} \right)^2$ . Состояние частицы с наименьшей энергией называется основным состоянием. В данном случае основное состояние реализуется при  $n = 1$ . Первое возбужденное состояние получаем при  $n = 2$ . Разность энергий между первым возбужденным состоянием и основным состоянием равна

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2md^2}. \quad (9.26)$$

При  $d = 100 \text{ \AA} = 10^{-6} \text{ см}$  и  $m = m_e$  (где  $m_e$  – масса электрона)

$$\Delta E = \frac{10^{-27} \cdot 10^{-27} \cdot 10 \cdot 3}{2 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-16} \cdot 1,4} \approx 10^2 \text{ К}.$$

С помощью потенциального ящика можно моделировать поведение электрона в тонкой пленке, если принять, что  $d$  равняется толщине пленки. Тогда  $V_0$  есть энергия, которую нужно приложить, чтобы вырвать электрон из пленки. Эта энергия порядка нескольких эВ и поэтому в хорошем приближении можно считать, что  $V_0 \rightarrow \infty$ . Полученный результат означает, что в тонкой пленке энергия электрона квантуется, и при  $d = 10^{-6} \text{ см}$  расстояние между уровнями энергии  $\Delta E \approx 10^2 \text{ К}$ .

В квантовой механике каждой физической величине сопоставляется оператор. В координатном представлении оператор координаты есть число, то есть оператор координаты  $x$  есть просто  $x$ . Оператор импульса в координатном представлении имеет вид

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \text{ — одномерный случай} \quad (9.27)$$

и

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \text{ — трехмерный случай.} \quad (9.28)$$

Теперь легко видеть, что оператор  $\hat{H}$  имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}})^2 + V(\mathbf{r}), \quad (9.29)$$

где  $\hat{\mathbf{p}}$  — оператор импульса из (9.28).

Операторы координаты  $\hat{x}$  и импульса  $\hat{p}_x$  не коммутируют друг с другом, то есть

$$x\hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar. \quad (9.30)$$

Тот факт, что  $\hat{p}$  и  $\hat{x}$  не коммутируют между собой, имеет важное физическое следствие: координата частицы и ее импульс не могут быть измерены одновременно. Имеет место соотношение неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta x \Delta p \approx \hbar. \quad (9.31)$$

Из этого соотношения вытекает, что локализация частицы в какой-то области пространства повышает ее кинетическую энергию.

Поскольку  $\Delta p_x \approx \frac{\hbar}{\Delta x}$ , то уменьшая  $\Delta x$ , мы увеличиваем  $\Delta p_x$ , а значит, увеличиваем кинетическую энергию.

## 10. Энергия нормальных мод

Наша задача состоит в нахождении разрешенных значений энергии твердого тела. Начнем решение интересующей нас задачи с

линейной цепочки, в которой на каждую элементарную ячейку приходится один атом. Запишем энергию цепочки как функцию скоростей и координат атомов. Будем, как и в разделе 6, считать, что  $u(l)$  – смещение атома из  $l$ -того узла цепочки. Кинетическая энергия атомов

$$K = \sum_l \frac{m\dot{u}^2(l)}{2}. \quad (10.1)$$

Заменяя здесь смещение  $u(l)$  разложением в ряд Фурье

$$u(l) = \sum_k u(k)e^{ikl}, \quad (10.2)$$

приходим к выражению

$$K = \frac{m}{2} \sum_{k,p} \dot{u}(k)\dot{u}(p) \sum_l e^{i(k+p)l}. \quad (10.3)$$

Учтем теперь, что имеет равенство

$$\sum_l e^{i(k+p)l} = N\delta_{p,-k}, \quad (10.4)$$

где  $N$  – число атомов в цепочке, а  $\delta_{p,-k}$  – символ Кронекера. С помощью (10.4) получаем из (10.3):

$$K = \frac{m}{2} N \sum_k \dot{u}(k)\dot{u}(-k). \quad (10.5)$$

Для потенциальной энергии находим после замены смещений  $u(l)$  их разложением в ряд Фурье:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \alpha(l-l')u(l)u(l') = \frac{1}{2} \sum_{k,p} u(k)u(p) \sum_l \alpha(l)e^{ikl} \sum_{l'} e^{i(p+k)l'} \quad (10.6)$$

Суммирование по  $l'$  приводит к появлению в этом выражении символа Кронекера  $\delta_{p,-k}$ . В результате

$$V = \frac{N}{2} \sum_k u(k)u(-k) \sum_l \alpha(l)e^{ikl}. \quad (10.7)$$

Дальнейшее упрощение возникает, если учесть, что

$$\sum_l \alpha(l)e^{ikl} = m\omega^2(k). \quad (10.8)$$

Этот результат нетрудно получить из (8.4), если принять во внимание, что в одномерном случае вектор поляризации  $\boldsymbol{\varepsilon}$  имеет только одну компоненту. С помощью (10.8) выражение для потенциальной энергии записывается в виде

$$V = \frac{N}{2} \sum_k m \omega^2(k) u(k) u(-k). \quad (10.9)$$

Удобно вместо Фурье-компоненты  $u(k)$  использовать новую нормальную координату  $Q(k)$ :

$$Q(k) = \sqrt{mN} u(k). \quad (10.10)$$

В результате полная энергия цепочки может быть записана в виде

$$E = K + V = \frac{1}{2} \sum_k \left[ \dot{Q}(k) \dot{Q}(-k) + \omega^2(k) Q(k) Q(-k) \right]. \quad (10.11)$$

Мы нашли энергию системы как функцию обобщенных координат  $Q(k)$  и обобщенных скоростей  $\dot{Q}(k)$ . Чтобы получить гамильтониан системы, необходимо найти энергию как функцию обобщенных координат  $Q(k)$  и обобщенных импульсов  $P(k)$ . По определению,

$$P(k) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}(k)}, \quad (10.12)$$

где  $L = K - V$  – функция Лагранжа системы. Из (10.5), (10.9) и (10.12) следует, что

$$P(k) = \dot{Q}(-k). \quad (10.13)$$

С помощью (10.13) выражение для энергии, которое теперь становится гамильтонианом, может быть переписано в виде (мы обозначаем его теперь через  $H$ )

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \left[ P(k) P(-k) + \omega^2(k) Q(k) Q(-k) \right]. \quad (10.14)$$

Мы нашли энергию цепочки как функцию нормальных координат  $Q(k)$  и сопряженных к ним импульсов  $P(k)$ . Хотя исходные координаты и импульсы вещественны, их Фурье-компоненты  $Q(k)$  и  $P(k)$  в общем случае являются комплексными величинами. От этих

переменных удобно перейти к вещественным нормальным координатам  $q(k)$  и импульсам  $p(k)$ . Связь между новыми и старыми переменными дается соотношениями

$$Q(k) = \frac{1}{2} \left\{ q(k) + q(-k) + \frac{i}{\omega(k)} [p(k) - p(-k)] \right\}, \quad (10.15)$$

$$P(k) = \frac{1}{2} \{ p(k) + p(-k) + i\omega(k)[q(k) - q(-k)] \}. \quad (10.16)$$

Подставляя эти выражения в (10.14), нетрудно получить:

$$H = \frac{1}{2} \sum_k [p^2(k) + \omega^2(k)q^2(k)]. \quad (10.17)$$

Мы нашли выражение для энергии линейной цепочки. Этот результат можно обобщить на случай трехмерного кристалла и показать, что энергия кристалла

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} [p_\lambda^2(\mathbf{k}) + \omega_\lambda^2(\mathbf{k})q_\lambda^2(\mathbf{k})]. \quad (10.18)$$

Здесь индекс  $\lambda$  нумерует ветви с разной поляризацией колебаний.

Таким образом, мы показали, что переходя от исходных координат  $u(l)$  к некоторым новым нормальным координатам  $q_\lambda(k)$ , можно привести выражение для энергии колебаний кристалла к сумме энергий гармонических осцилляторов. В дальнейшем каждый из осцилляторов можно рассматривать независимо от других и проблема квантования движения атомов в кристалле сводится к проблеме квантования гармонического осциллятора для каждой моды.

## 11. Гармонический осциллятор

Задача о гармоническом осцилляторе была первой задачей, для которой Гейзенбергом еще до открытия уравнения Шредингера было найдено правильное квантовомеханическое решение. Это решение приводится во всех учебниках по квантовой механике. Мы, тем не ме-

нее, приведем это решение здесь, обращая внимание на существенные для дальнейшего аспекты.

Рассмотрим сначала случай линейной цепочки. Из (10.17) следует, что гамильтониан некоторой нормальной моды имеет вид

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2). \quad (11.1)$$

Для краткости мы опустили у  $p, q$  и  $\omega$  индексы  $k$ . При переходе к квантовомеханическому описанию мы должны заменить в (11.1) обобщенную координату  $q$  и сопряженный к ней импульс  $p$  операторами. В представлении, в котором координата  $q$  является числом, оператор  $p$  дается выражением

$$p = -i\hbar \frac{d}{dq}. \quad (11.2)$$

Заменяя в (11.1) импульс  $p$  его значением из (11.2), мы приходим к следующему уравнению Шредингера:

$$\frac{1}{2} \left( -\hbar^2 \frac{d^2 \psi}{dq^2} + \omega^2 q^2 \psi \right) = E \psi. \quad (11.3)$$

Наша задача состоит в том, чтобы найти собственные значения энергии  $E_n$  этого уравнения и соответствующие им собственные функции  $\psi_n$ . Удобно вместо переменной  $q$  использовать новую переменную  $\xi$ , связанную с  $q$  соотношением

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega}} \xi. \quad (11.4)$$

Уравнение Шредингера теперь запишется в виде

$$-\frac{d^2 \psi_n}{d\xi^2} + \xi^2 \psi_n = \frac{2E_n}{\hbar\omega} \psi_n. \quad (11.5)$$

Мы могли бы сразу выписать хорошо известное из квантовой механики общее решение этого уравнения, но для дальнейшего нам удобнее поступить иначе. Возьмем в качестве решения функцию

$$\Psi_0 = C_0 e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (11.6)$$

Здесь  $C_0$  – константа, которая находится из условия нормировки. Подставляя  $\Psi_0$  из (11.6) в уравнение Шредингера (11.5), получаем

$$\Psi_0 = \frac{2E_0}{\hbar\omega} \Psi_0. \quad (11.7)$$

Отсюда следует, что в состоянии, описываемом волновой функцией  $\Psi_0$ , энергия

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (11.8)$$

Ниже мы убедимся, что  $E_0$  есть наименьшее возможное значение энергии осциллятора. Соответствующее состояние  $\Psi_0$  принято называть основным состоянием. Таким образом, мы видим, что энергия основного состояния осциллятора отлична от нуля. Этот результат связан с тем, что в силу соотношения неопределенностей Гейзенберга, средний квадрат импульса и средний квадрат координаты гармонического осциллятора даже в основном состоянии должны быть отличны от нуля. Колебания осциллятора в основном состоянии называются нулевыми колебаниями. Нулевые колебания являются чисто квантовомеханическим эффектом, который исчезает при переходе к классической механике, в чем легко убедиться, положив в (11.8) постоянную Планка равной нулю.

Возьмем теперь в качестве решения уравнения (11.5) функцию

$$\Psi_1 = C_1 \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (11.9)$$

где  $C_1$  – нормировочная константа. Подстановка этого выражения в (11.5) приводит к соотношению

$$\Psi_1 = \frac{2E_1}{3\hbar\omega} \Psi_1. \quad (11.10)$$

Отсюда следует, что энергия

$$E_1 = \hbar\omega + E_0. \quad (11.11)$$

Возьмем, наконец, в качестве решения функцию

$$\psi_2 = C_2 (1 - 2\xi^2) \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (11.12)$$

Как и выше,  $C_2$  – нормировочная константа. Подставляя это выражение для  $\psi_2$  в уравнение Шредингера (11.5), легко убедиться, что энергия, отвечающая состоянию  $\psi_2$ , имеет вид

$$E_2 = 2\hbar\omega + E_0. \quad (11.13)$$

Мы нашли энергии и волновые функции основного состояния, первого и второго возбужденных состояний. Можно показать, что волновая функция  $n$ -го возбужденного состояния дается выражением

$$\psi_n = C_n H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (11.14)$$

Здесь  $C_n$  – нормировочные константы, а  $H_n(\xi)$  – полиномы Эрмита. Явное выражение для полиномов Эрмита имеет вид

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (11.15)$$

Энергия  $n$ -го возбужденного состояния осциллятора равняется

$$E_n = n\hbar\omega + E_0. \quad (11.16)$$

Мы нашли энергию  $k$ -й моды. Полная энергия всей системы получается суммированием выражения (11.16) по всем  $k$ , т.е. энергия линейной цепочки

$$E = \sum_k \hbar\omega(k) n(k) + E_0, \quad (11.17)$$

где  $E_0$  – энергия основного состояния системы,

$$E_0 = \sum_k \frac{\hbar\omega(k)}{2}. \quad (11.18)$$

Целые числа  $n(k)$  в (11.17) показывают, в каком возбужденном состоянии находится  $k$ -я мода. Вместо того, чтобы говорить, что осциллятор  $k$ -й моды находится в  $n$ -м возбужденном состоянии, говорят, что в данном состоянии имеется  $n(k)$  колебательных квантов. Эти колебательные кванты называются фононами. При этом  $n(k)$

называются фононными числами заполнения, или просто числами фононов. Квант энергии  $\varepsilon = \hbar\omega(k)$  называется энергией фонона, а  $p = \hbar k$  называется импульсом фонона (точнее,  $p$  называют квазиимпульсом, поскольку к  $k$  можно прибавить вектор обратной решетки).

Первое слагаемое в (11.17) имеет такой же вид, какой имела бы энергия свободных частиц. Поэтому фононы можно рассматривать как некоторые частицы (или, точнее, квазичастицы), переносящие энергию в системе. Это утверждение подкрепляется тем фактом, что так называемый волновой пакет, образованный из фононов с близкими волновыми числами  $k$ , распространяется по кристаллу со скоростью

$$v = \frac{\partial\omega}{\partial k} \equiv \frac{\partial\varepsilon}{\partial p}. \quad (11.19)$$

Последнее выражение в точности совпадает со скоростью классической частицы, энергия которой равна  $\varepsilon$ , а импульс  $p$ . Поэтому говорят, что движение атомов в кристалле можно свести к движению квазичастиц, называемых фононами. Важное отличие этих квазичастиц от реальных частиц состоит в том, что они переносят энергию, но не переносят массу. Кроме того, как мы увидим ниже, число фононов не сохраняется при столкновениях. Не сохраняется, вообще говоря, и импульс фононов при столкновениях.

На основании сделанных определений можно сказать, что в состоянии с волновой функцией  $\psi_1$  имеется один фонон, в состоянии с функцией  $\psi_2$  имеется два фонона, в состоянии  $\psi_n$  —  $n$  фононов. Таким образом, можно задать состояние системы, задав числа фононов во всех модах. Описание, при котором задаются числа заполнения всех мод, называется представлением чисел заполнения.

Прежде чем перейти к более подробному анализу представления чисел заполнения, отметим, что результаты, полученные выше для линейной цепочки, могут быть обобщены на случай трехмерного кристалла. При этом можно показать, что энергия кристалла равняется

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})n_{\lambda}(\mathbf{k}) + E_0. \quad (11.20)$$

Здесь  $\mathbf{k}$  есть волновой вектор фонона, а  $\lambda$  описывает его поляризацию, т.е. по кристаллу могут распространяться продольные и поперечные фононы. Энергия фонона в трехмерном случае  $\varepsilon = \hbar\omega(\mathbf{k})$ , а его импульс  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ .

## 12. Представление чисел заполнения

Существуют разные способы описания многочастичной системы. Ее можно было бы описывать, задавая координаты или импульсы всех частиц. Но ввиду огромного числа частиц, реально такое описание не осуществимо. Существует другой способ описания, при котором мы указываем, как частицы распределены по различным импульсам или различным точкам пространства. При таком описании волновая функция системы является функцией чисел заполнения. Задав волновую функцию как функцию чисел заполнения, мы должны задать гамильтониан как оператор, действующий на числа заполнения. Начнем, как всегда, рассмотрение со случая линейной цепочки.

Предварительно введем новые обозначения. Волновые функции  $\psi_n$  и  $\psi_n^*$  будем заменять новыми выражениями по правилам

$$\begin{aligned} \psi_1 &\rightarrow |1\rangle, & \psi_2 &\rightarrow |2\rangle, & \psi_n &\rightarrow |n\rangle, \\ \psi_1^* &\rightarrow \langle 1|, & \psi_2^* &\rightarrow \langle 2|, & \psi_n^* &\rightarrow \langle n|. \end{aligned} \quad (12.1)$$

Для матричных элементов используем обозначения

$$\int \psi_n^*(q) A \psi_m(q) dq = \langle n|A|m\rangle \quad (12.2)$$

где  $A$  – произвольный оператор, например, оператор импульса.

Условия ортонормированности волновых функций  $\psi_n^*$  и  $\psi_n$  будем записывать в виде

$$\int \psi_n^*(q) \psi_m(q) dq = \langle n||m\rangle = \delta_{nm}, \quad (12.3)$$

здесь  $\delta_{nm}$  – символ Кронекера.

Волновая функция многочастичной системы будет иметь вид

$$|n_1(\mathbf{k}_1), n_2(\mathbf{k}_2), \dots, n_N(\mathbf{k}_N)\rangle. \quad (12.4)$$

Здесь  $n_i(\mathbf{k}_i)$  – число фононов с волновым вектором  $\mathbf{k}_i$ . Записав волновую функцию в таком виде, мы задаем числа фононов во всех модах.

Вернемся теперь к гармоническому осциллятору и рассмотрим, как действует на волновые функции осциллятора оператор

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \equiv a^+. \quad (12.5)$$

Поддействуем этим оператором на волновую функцию осциллятора  $\psi_0$  из (11.6). Получим

$$a^+ \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) C_0 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \sqrt{2} C_0 \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (12.6)$$

Можно показать, что из определения функции  $\psi_0$  из (11.6) и  $\psi_1$  из (11.9) вытекает следующее соотношение между нормировочными константами  $C_1$  и  $C_0$ :  $\sqrt{2}C_0 = C_1$ . Это позволяет записать (12.6) в виде

$$a^+ \psi_0 = \psi_1. \quad (12.7)$$

Из (12.7) следует, что под действием оператора  $a^+$  волновая функция  $\psi_0$  трансформируется в функцию  $\psi_1$ , т.е. состояние без фононов  $\psi_0$  трансформировалось в состояние с одним фононом  $\psi_1$ . Можно также сказать, что под действием оператора  $a^+$  число фононов увеличилось на единицу.

Поддействуем теперь оператором  $a^+$  на волновую функцию  $\psi_1$ . Учитывая определение волновой функции  $\psi_2$  из (11.12), имеем

$$a^+ \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) C_1 \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2\xi^2 - 1) C_1 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \sqrt{2} \psi_2. \quad (12.8)$$

Мы видим, что под действием оператора  $a^+$  состояние системы с одним фононом трансформируется в состояние с двумя фононами. Можно также показать, что произвольное состояние  $|n\rangle$  под действием оператора  $a^+$  трансформируется в состояние  $|n+1\rangle$

$$a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (12.9)$$

Отсюда следует, что действуя на произвольное состояние, оператор  $a^+$  увеличивает число фононов в этом состоянии на единицу. Поэтому оператор  $a^+$  называется оператором рождения фонона.

Помимо оператора рождения фонона, можно ввести и оператор уничтожения фононов. Действительно, рассмотрим оператор

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \equiv a. \quad (12.10)$$

Выясним, как оператор  $a$  действует на волновую функцию  $\psi_1$ . Имеем

$$a\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) C_1 \xi e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} C_1 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = \psi_0. \quad (12.11)$$

Мы видим, что оператор  $a$  превращает состояние  $\psi_1$  с одним фононом в состояние  $\psi_0$  без фонона, т.е. под действием оператора  $a$  число фононов уменьшается на единицу. Можно показать, что произвольное состояние  $|n\rangle$  под действием оператора  $a$  трансформируется в состояние  $|n-1\rangle$ :

$$a|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle. \quad (12.12)$$

Поскольку под действием оператора  $a$  число фононов уменьшается на единицу, то этот оператор называется оператором уничтожения фонона. Легко проверить, что операторы  $a$  и  $a^+$  не коммутируют. Используя определения этих операторов, легко убедиться, что

$$aa^+ - a^+a = \frac{1}{2} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) - \frac{1}{2} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) = 1. \quad (12.13)$$

Полезно также рассмотреть комбинацию операторов  $a^+a$ . Выясним, как этот оператор действует на состояние  $|n\rangle$ , в котором имеется  $n$  фононов. Учитывая (12.9) и (12.12), получаем

$$a^+a|n\rangle = a^+ \sqrt{n} |n-1\rangle = \sqrt{n} a^+ |n-1\rangle = \sqrt{n} \sqrt{n} |n\rangle = n|n\rangle. \quad (12.14)$$

Если под действием какого-то оператора функция переходит сама в себя, но умножается на некоторое число, то она называется собственной функцией этого оператора, а соответствующее число называется собственным значением этого оператора. Таким образом, функция  $|n\rangle$  есть собственная функция оператора  $a^+a$ . Но  $|n\rangle$  – волновая функция состояния, в котором имеется  $n$  фононов. Поэтому оператор  $a^+a$  – это оператор числа фононов и для него используют обозначение  $a^+a = n$ .

Выразим гамильтониан через операторы  $a^+$  и  $a$ . Для этого необходимо операторы импульса  $p$  и координаты  $q$  выразить через операторы  $\xi$  и  $\frac{d}{d\xi}$  (см. (11.4)), а эти операторы с помощью (12.5) и (12.10), в свою очередь, выразить через  $a^+$  и  $a$ . После простых алгебраических действий получим

$$H = \sum_k \hbar\omega(k)a^+(k)a(k) + E_0. \quad (12.15)$$

Это выражение есть гамильтониан линейной цепочки. Легко обобщить наше рассмотрение на трехмерный случай и показать, что в гармоническом приближении гамильтониан кристалла в представлении чисел заполнения имеет вид

$$H = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar\omega_\lambda(\mathbf{k})a_\lambda^+(\mathbf{k})a_\lambda(\mathbf{k}) + E_0. \quad (12.16)$$

При переходе от линейной цепочки к трехмерному кристаллу мы заменили волновое число  $k$  на волновой вектор  $\mathbf{k}$  и приписали всем величинам индекс  $\lambda$ , который описывает поляризацию колебаний.

В новом представлении очень легко найти энергию системы. Для этого учтем, что это  $a_\lambda^+(\mathbf{k})a_\lambda(\mathbf{k})$  есть оператор числа фононов с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\lambda$ . Как было показано выше (см. (12.14)), действие этого оператора на волновую функцию  $|n_\lambda(\mathbf{k})\rangle$

сводится к умножению ее на число  $n_\lambda(\mathbf{k})$ . Поэтому если взять волновую функцию в виде

$$\psi = |n_\lambda(\mathbf{k}_1), n_\lambda(\mathbf{k}_2), \dots, n_\lambda(\mathbf{k}_N)\rangle, \quad (12.17)$$

то, подействовав на нее оператором  $H$  из (12.16), мы получим

$$\begin{aligned} H\psi &= \left[ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}) a_\lambda^\dagger(\mathbf{k}) a_\lambda(\mathbf{k}) + E_0 \right] |n_\lambda(\mathbf{k}_1), n_\lambda(\mathbf{k}_2), \dots, n_\lambda(\mathbf{k}_N)\rangle = \\ &= \left[ \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}) n_\lambda(\mathbf{k}) + E_0 \right] |n_\lambda(\mathbf{k}_1), n_\lambda(\mathbf{k}_2), \dots, n_\lambda(\mathbf{k}_N)\rangle = \\ &= E |n_\lambda(\mathbf{k}_1), n_\lambda(\mathbf{k}_2), \dots, n_\lambda(\mathbf{k}_N)\rangle. \end{aligned} \quad (12.18)$$

Отсюда следует, что энергия кристалла

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}) n_\lambda(\mathbf{k}) + E_0. \quad (12.19)$$

Таким образом, мы еще раз получили, что энергия кристалла  $E$  складывается из энергии фононов и энергии нулевых колебаний  $E_0$ .

Отметим в заключение, что как гамильтониан системы (12.16), так и выражение для энергии кристалла (12.19) справедливы лишь в гармоническом приближении. В этом приближении мы можем задать произвольные числа фононов  $n_\lambda(\mathbf{k})$ , и эти числа будут сохраняться с течением времени. Однако если учесть ангармонизмы, то числа фононов уже не будут сохраняться. Как мы покажем в дальнейшем, ангармонизмы будут приводить к столкновениям между фононами, в результате которых числа заполнения свободных состояний могут изменяться.

### 13. Термодинамическое среднее

Мы установили, что совокупность атомов, образующих кристаллическую решетку и совершающих малые колебания около положений равновесия, в гармоническом приближении можно описывать как совокупность не взаимодействующих квазичастиц, называемых

фононами. Мы покажем в дальнейшем, что фононы являются носителями тепла. Скорость перетекания фононов из менее нагретых мест в более нагретые места кристалла определяет величину теплопроводности твердого тела. Таким образом, газ фононов похож на тепловую жидкость, но нужно подчеркнуть, что такая жидкость не переносит массу, так как атомы остаются локализованными в узлах решетки. Однако эта жидкость переносит энергию. Кроме того, газ фононов отличается от газа обычных частиц тем, что при столкновениях фононов не сохраняются ни импульс фононов, ни их число.

Остановимся подробнее на вопросе о числе фононов. Если произвольным образом задать числа фононов  $n(k)$  (индекс поляризации фононов  $\lambda$  мы временно опускаем), то в гармоническом приближении эти числа не будут изменяться с течением времени. Однако, если учесть ангармонические слагаемые, то числа  $n(k)$  с течением времени уже не будут сохраняться. По прошествии достаточно большого времени в общем случае о величине чисел  $n(k)$  сказать уже ничего нельзя. Эти числа зависят от внешних условий. Распределение фононов (т.е. числа  $n(k)$ ) будет вполне определенным в случае, когда кристалл находится в состоянии термодинамического равновесия.

Как известно из статистической физики, в состоянии термодинамического равновесия вероятность любого состояния системы  $P$  определяется только его энергией  $E$  :

$$P = Ae^{-E/k_B T} . \quad (13.1)$$

Здесь  $A$  – константа, определяемая из условия нормировки (см. ниже (13.3));  $T$  – температура тела;  $k_B$  – постоянная Больцмана, которую мы везде в дальнейшем полагаем равной единице. Энергия фонона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  равна  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Число таких фононов равно  $n(k)$ .

Поэтому вероятность состояния с  $n$  фононами

$$P(n) = Ae^{-\sum \varepsilon_{\text{фон}}/T} . \quad (13.2)$$

Нормировочная константа  $A$  находится из условия

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = 1. \quad (13.3)$$

Подставляя в это условие выражение для вероятности  $P(n)$  из (13.2), получаем

$$A(1 + e^{-\hbar\omega/T} + e^{-2\hbar\omega/T} + \dots) = 1. \quad (13.4)$$

Написанная сумма представляет собой геометрическую прогрессию:

$$S = 1 + q + q^2 + \dots = \frac{1}{1 - q}, \quad (13.5)$$

где знаменатель прогрессии  $q = e^{-\hbar\omega/T} < 1$ . Из (13.4) и (13.5) следует, что нормировочная константа

$$A = 1 - q = 1 - e^{-\hbar\omega/T}. \quad (13.6)$$

По известной вероятности  $P(n)$  состояния с  $n$  фонами легко найти среднее число фононов в состоянии термодинамического равновесия. По определению,

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} nP(n). \quad (13.7)$$

После подстановки  $P(n)$  в это выражение получаем

$$\langle n \rangle = A \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\hbar\omega n/T} = -A \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\alpha n} \Big|_{\alpha=\hbar\omega/T}. \quad (13.8)$$

Входящая сюда сумма есть геометрическая прогрессия, знаменатель которой  $q = e^{-\alpha}$ , поэтому эта сумма равна  $(1 - e^{-\alpha})^{-1}$ . В результате,

$$\langle n \rangle = -A \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \Big|_{\alpha=\hbar\omega/T} = A \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2} \Big|_{\alpha=\hbar\omega/T}. \quad (13.9)$$

Подставляя сюда выражение для нормировочной константы  $A$  из (13.6), получаем окончательно, что

$$\langle n(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (13.10)$$

Это выражение есть известное распределение Планка, и оно показывает, чему равно среднее число фононов с волновым вектором

$\mathbf{k}$  и энергией  $\hbar\omega(\mathbf{k})$  в состоянии термодинамического равновесия. Оно отличается от распределения бозонов, число которых задано, тем, что в (13.10) отсутствует химический потенциал. Последнее связано с тем, что число фононов не сохраняется и находится из условия минимума свободной энергии, а в этом случае химический потенциал равен нулю.

Зная вероятность  $P(n)$ , можно найти и другие термодинамические характеристики системы. Например, средняя энергия кристалла в состоянии термодинамического равновесия

$$\langle E \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega(\mathbf{k}) \langle n_{\lambda}(\mathbf{k}) \rangle + E_0. \quad (13.11)$$

Далее это выражение будет использовано для нахождения теплоемкости кристалла.

## 14. Теплоемкость кристаллической решетки

Чтобы найти теплоемкость твердого тела, нужно знать зависимость энергии кристалла от температуры. По определению, теплоемкость равна производной от энергии тела по температуре:

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}. \quad (14.1)$$

Здесь  $\langle E \rangle$  – средняя (в термодинамическом смысле) энергия тела, индекс у  $C_V$  означает, что вычисляется теплоемкость при заданном объеме кристалла  $V$ .

Чтобы понятие теплоемкости не казалось чисто абстрактным, полезно остановиться на экспериментальном измерении этой величины. Сообщим твердому телу некоторый тепловой импульс, то есть передадим ему некоторое количество тепла  $\Delta Q = \Delta E$ , эквивалентное передаче энергии. Тепло можно сообщить, например, путем кратковременного включения нагревателя. Зная мощность нагревателя, легко найти количество тепла, которое сообщается телу за время нагрева.

Зафиксируем, насколько изменилась при этом температура тела. Если записать изменение температуры в виде

$$\Delta T = \frac{1}{C} \Delta E, \quad (14.2)$$

тогда коэффициент  $C$  и есть теплоемкость тела. Отсюда легко понять, почему  $C$  называется теплоемкостью. Если от данной порции энергии температура тела меняется мало, то это означает, что тело представляет собой большой резервуар для тепла, то есть у тела большая теплоемкость. Теплоемкость является очень важной физической характеристикой кристаллов. Она резко изменяется или даже испытывает скачки вблизи различных фазовых переходов, которые происходят в твердых телах. Например, при переходе в сверхпроводящее или магнитоупорядоченное состояние, при различных структурных фазовых переходах теплоемкость испытывает скачок. Измеряя ход теплоемкости при изменении температуры, находят точку фазового перехода.

Обратимся к вычислению средней энергии кристалла  $\langle E \rangle$ . Нас будет интересовать теплоемкость единицы объема, то есть, фактически, мы найдем удельную энергию  $\langle E \rangle / V$ . В дальнейшем объем  $V$  мы будем полагать равным единице. Подставляя в (13.1) среднее число фононов  $\langle n_\lambda(\mathbf{k}) \rangle$  и переходя от суммирования по  $\mathbf{k}$  к интегрированию, получим

$$\langle E \rangle = \sum_{\lambda, \mathbf{k}} \hbar \omega_\lambda(\mathbf{k}) n_\lambda(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} \int \frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{k})}{e^{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{k})/T} - 1} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (14.3)$$

Для того чтобы выполнить интегрирование по  $\mathbf{k}$  в этом выражении, необходимо знать, как энергия фонона  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar \omega(\mathbf{k})$  зависит от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , то есть необходимо знать закон дисперсии фонона. В рассматриваемом нами сейчас случае кристалла с простой элементарной ячейкой в кристалле могут распространяться только акустические колебания. Поэтому при малых волновых векторах зависимость  $\omega(\mathbf{k})$  является линейной, то есть

$$\omega_\lambda(\mathbf{k}) = c_\lambda k = c_\lambda \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}. \quad (14.4)$$

Приближенное выражение для средней энергии твердого тела можно получить, считая, что  $\omega_\lambda(\mathbf{k}) = c_\lambda k$  при всех  $\mathbf{k}$ , а не только при малых  $\mathbf{k}$ . Напомним, что интегрирование по  $\mathbf{k}$  производится по всем волновым векторам, лежащим внутри зоны Бриллюэна.

Сделаем еще одно приближение. Вместо того, чтобы интегрировать по волновым векторам, лежащим внутри зоны Бриллюэна, будем интегрировать по всем  $\mathbf{k}$  внутри сферы в обратном пространстве с тем же объемом, что и зона Бриллюэна, и, следовательно, с тем же числом разрешенных значений  $\mathbf{k}$ . В случае простой элементарной ячейки последнее, как известно, должно равняться числу частиц в системе  $N$ . Данное условие определяет радиус этой сферы в обратном пространстве, его называют дебаевским и обозначают  $k_D$ . Два сделанных приближения называют приближениями Дебая.

Найдем дебаевский радиус. Из его определения следует:

$$N = \int_{\text{внутри сферы Дебая}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} k^2 dk \sin\theta d\theta d\phi. \quad (14.5)$$

Интегрирование по  $\mathbf{k}$  мы выполняем в сферических координатах. В результате получаем

$$N = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_D^3. \quad (14.6)$$

Поскольку мы положили объем системы  $V$  равным единице, то мы должны теперь понимать под  $N$  число атомов в единице объема, то есть плотность кристалла. Это число атомов связано с межатомным расстоянием  $a$  соотношением  $Na^3 = 1$ .

Отсюда и из (14.6) следует, что

$$k_D = (6\pi^2)^{1/3} \frac{1}{a}. \quad (14.7)$$

Вернемся к вычислению энергии. Будем в дальнейшем считать, что скорости поперечных мод совпадают со скоростью продольной моды и все три скорости равны  $c$ . В соответствии с этим будем

опускать в выражении для энергии знак суммирования по  $\lambda$  и умножать результат на три. При этом в приближении Дебая средняя энергия

$$\langle E \rangle = \frac{3}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\hbar c k k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi}{e^{\hbar c k/T} - 1} = 3 \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} \frac{\hbar c k^3 dk}{e^{\hbar c k/T} - 1}. \quad (14.8)$$

При вычислении интеграла по  $k$  удобно сделать замену переменной и перейти от интегрирования по  $k$  к интегрированию по  $x$ , где

$$x = \frac{\hbar c k}{T}. \quad (14.9)$$

В результате выражение (14.8) приобретает вид

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2\pi^2} \hbar c \left( \frac{T}{\hbar c} \right)^4 \int_0^{\hbar c k_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (14.10)$$

Величину  $\hbar c k_D$  обозначают через  $\Theta_D$  и называют температурой Дебая. Учитывая выражение (14.7) для  $k_D$ , находим, что по порядку величины

$$\Theta_D \approx \hbar c \frac{\pi}{a}. \quad (14.11)$$

Если подставить сюда типичные значения для скорости звука  $c$  и межатомного расстояния  $a$ , то мы получим, что  $\Theta_D \sim 10^2$  К. Как мы убедимся ниже, температура Дебая  $\Theta_D$  отделяет область температур, в которой колебания решетки можно описывать классически (высокие температуры), от области температур, в которой необходимо использовать квантовомеханическое описание.

Рассмотрим отдельно случаи высоких ( $T \gg \Theta$ ) и низких ( $T \ll \Theta$ ) температур. В случае высоких температур верхний предел интегрирования в (14.10)  $\hbar c k_D / T \equiv \Theta / T$  много меньше единицы. Поэтому в области интегрирования  $x \ll 1$ . Это позволяет разложить экспоненту в ряд Тейлора:

$$e^x \approx 1 + x. \quad (14.12)$$

После этого интеграл в (14.10) приобретает вид

$$\int_0^{\Theta/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left( \frac{\Theta}{T} \right). \quad (14.13)$$

Если учесть множитель перед интегралом в (14.10), то получим, что в этой области температур

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2\pi^2} \left( \frac{T}{\hbar c} \right)^4 \hbar c \frac{1}{3} \left( \frac{\Theta}{T} \right)^3 = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{\Theta}{\hbar c} \right)^3 T. \quad (14.14)$$

Из (14.14) следует, что при высоких температурах энергия решетки (фононов) пропорциональна температуре, а теплоемкость от температуры не зависит.

В случае низких температур верхний предел интегрирования в (14.10)  $\hbar c k_D / T \equiv \Theta / T$  можно заменить на бесконечность. При этом интеграл приобретает вид

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{4\pi^4}{15}. \quad (14.15)$$

Таким образом, в данном случае

$$\langle E \rangle = \frac{2\pi^2}{15(\hbar c)^3} T^4. \quad (14.16)$$

Мы видим, что в области низких температур  $\langle E \rangle \sim T^4$ , и, следовательно, низкотемпературная теплоемкость пропорциональна  $T^3$ .

Заметим теперь, что после подстановки в (14.14) выражения для температуры Дебая в виде

$$\Theta_D = \hbar c k_D = \hbar c (6\pi^2)^{1/3} \frac{1}{a} \quad (14.17)$$

энергия кристалла в области высоких температур может быть записана следующим образом:

$$\langle E \rangle = 3 \frac{1}{a^3} T = 3NT. \quad (14.18)$$

Этот результат может быть получен из простых физических соображений. В гармоническом приближении колебания атомов кристалла можно описать как систему из  $3N$  невзаимодействующих осцилляторов. Средняя тепловая энергия каждого такого осциллятора,

как известно, равна  $k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана. Полная энергия кристалла должна равняться  $3Nk_B T$ , что совпадает с выражением (14.18), если учесть, что в этом выражении постоянная Больцмана принята равной единице.

Мы видим, что в области температур  $T \ll \Theta$  состояние системы может быть описано классическим образом, и постоянная Планка не входит в выражение для энергии и теплоемкости. При низких температурах  $T \ll \Theta$  классическое описание неприменимо, поскольку распределение осцилляторов (фононов) по энергиям определяется квантовым выражением (13.10), и ответ содержит постоянную Планка.

Таким образом, мы показали, что температура Дебая есть характерная температура кристалла, выше которой его термодинамические свойства можно описывать классическим образом, а ниже которой описание должно быть квантовым.

Остановимся на границах применимости приближения Дебая. Рассмотрим сначала область низких температур. Очевидно, что основной вклад в интеграл в (14.15) дают  $x$  порядка единицы. Это означает, что основной вклад в энергию кристалла связан с фононами, энергия которых  $\hbar\omega(\mathbf{k})$  порядка температуры. Такие фононы называются тепловыми. Очевидно, что энергия этих фононов существенно меньше температуры Дебая  $\Theta_D$  и, следовательно,

$$\hbar\omega(\mathbf{k}) \ll \Theta_D \sim \hbar c \frac{1}{a}. \quad (14.19)$$

Легко убедиться, что у фононов с энергиями, удовлетворяющими этому неравенству, длина волны велика по сравнению с межатомным расстоянием (т.е.  $ka \ll 1$ ). Но при малых волновых векторах, как было показано предыдущих разделах, закон дисперсии фононов является линейным, поэтому в области низких температур приближение Дебая является оправданным. При высоких температурах энергия кристалла определяется, в основном, фононами с большими волновыми векторами ( $k \sim \pi/a$ ). При таких  $k$  замена истинного закона дисперсии на линейный кажется, на первый взгляд, неоправданной. Одна-

ко, как мы убедились, формула (14.16) приводит к правильному выражению для энергии кристалла. Таким образом, приближение Дебая приводит к правильным результатам как при низких, так и при высоких температурах. Можно поэтому ожидать, что выражение (14.16) является хорошей интерполяционной формулой и в области промежуточных температур.

Стоит более подробно остановиться на вопросе, почему приближение Дебая справедливо в области высоких температур. Поскольку максимальная энергия фонона  $\hbar\omega_{\max}(\mathbf{k}) \approx \Theta_D$  (и значит,  $\hbar\omega(k) \leq \Theta$  при произвольных  $k$ ), то при высоких температурах отношение  $\hbar\omega(k)/T \ll 1$ . В результате при  $\Theta/T \ll 1$

$$n(k) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(k)/T} - 1} \approx \frac{T}{\hbar\omega(k)}. \quad (14.20)$$

После подстановки этого выражения в (14.3) энергия фонона  $\hbar\omega(k)$ , входящая в числитель и знаменатель, сокращается и для полной энергии кристалла  $E$  получаем

$$\langle E \rangle = T \sum_{\lambda} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = 3NT. \quad (14.21)$$

Поскольку в высокотемпературном пределе  $T \gg \Theta$ , энергия фонона  $\hbar\omega(k)$  выпадает из расчета, то неважно, какую аппроксимацию для энергии фонона мы используем.

Выше мы рассматривали трехмерные системы. Значительный физический интерес представляют также двумерные системы. В качестве примера можно привести монослойные пленки на поверхности различных веществ, а также кристаллы с очень слабым взаимодействием между слоями. Последние называют слоистыми кристаллами. В двумерном случае в приближении Дебая вместо интегрирования по  $\mathbf{k}$ , лежащим внутри зоны Бриллюэна, следует интегрировать по всем  $\mathbf{k}$  внутри окружности с той же площадью, что и зона Бриллюэна и тем же числом разрешенных значений волнового вектора. Радиус этой окружности определяется с помощью соотношения

$$N = \int_{\substack{\text{внутри} \\ \text{окружности} \\ \text{Дебая}}} \frac{d^2k}{(2\pi)^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_D} \int_0^{2\pi} dk d\phi. \quad (14.22)$$

После интегрирования получаем

$$N = \frac{k_D^2}{4\pi}. \quad (14.23)$$

Выражение для энергии кристалла в двумерном случае имеет вид

$$\langle E \rangle = \frac{2}{(2\pi)^2} \int_0^{k_D} \int_0^{2\pi} \frac{\hbar ck}{e^{\hbar ck/T} - 1} k dk d\phi. \quad (14.24)$$

Переходя в этом выражении от интегрирования по  $k$  к интегрированию по  $x = \hbar ck / T$ , получим

$$\langle E \rangle = \frac{2}{2\pi} \hbar c \left( \frac{T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^{\hbar ck_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \quad (14.25)$$

Как и в трехмерном случае, мы считали, что обе колебательные моды имеют одну и ту же скорость звука  $c$ , и поэтому опустили знак суммирования по поляризациям  $\lambda$  и умножили все выражение на два.

Аналогично трехмерному случаю, можно рассмотреть области высоких ( $T \gg \Theta$ ) и низких ( $T \ll \Theta$ ) температур. Расчет показывает, что при высоких температурах  $\langle E \rangle \sim T$ , а при низких температурах —  $\langle E \rangle \sim T^3$ .

Отсюда следует, что теплоемкость в области низких температур пропорциональна  $T^2$ , а при высоких температурах она не зависит от температуры. Полезно отметить, что полученные результаты для двумерных систем остаются справедливыми и для слоистых систем, в которых взаимодействие между слоями значительно слабее взаимодействия внутри слоев. Поэтому, измеряя зависимость теплоемкости кристалла от температуры, можно сделать определенное заключение о характере сил взаимодействия в кристалле.

## 15. Механизм плавления Березинского – Костерлица – Таулесса

В настоящее время единой теории плавления кристаллических тел не существует. Ряд авторов считает, что за плавление ответственны различные дефекты, которые возникают в кристалле с ростом температуры. Особое значение придают дислокациям, полагая, что увеличение плотности дислокаций с ростом температуры "разрыхляет" решетку, приводя к плавлению кристалла. В трехмерном случае выполнить соответствующий расчет и показать, что именно дислокации ответственны за плавление, удастся только в некотором приближении. Проблема состоит в том, чтобы вычислить энтропию дислокационной линии. В двумерном случае такой расчет легко выполнить, и удастся показать, что плавление большого класса двумерных кристаллов обусловлено появлением выше некоторой температуры  $T_m$  макроскопического количества свободных дислокаций. Соответствующие соображения принадлежат Костерлицу и Таулессу, а механизм плавления называется механизмом Березинского – Костерлица – Таулесса (БКТ).

В теории упругости показывается, что энергия дислокации в двумерном кристалле логарифмически зависит от размеров кристалла:

$$E = \varepsilon_0 \ln \frac{R}{a}. \quad (15.1)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  – некоторая энергия, характеризующая дислокацию;  $R$  – размер кристалла;  $a$  – межатомное расстояние. Это выражение, как говорят, записано с логарифмической точностью, т. е. считается, что  $\ln(R/a) \approx 1$  и слагаемые порядка единицы опущены. Свободная энергия кристалла при наличии в нем дислокаций

$$F \equiv E - TS = \varepsilon_0 \ln \frac{R}{a} - T \ln \frac{R^2}{a^2}. \quad (15.2)$$

При написании этого выражения учтено, что энтропия равна логарифму числа способов получения данного состояния. Поскольку дислокация может образоваться на любом узле кристалла, то для квадратного

кристалла со стороны  $R$  число мест, где может образоваться дислокация, равно  $R^2/a^2$ . Отсюда

$$F = (\varepsilon_0 - 2T) \ln \frac{R}{a}. \quad (15.3)$$

Из этого выражения следует, что при низких температурах ( $2T < \varepsilon_0$ ) коэффициент перед  $\ln(R/a)$  положителен. Это означает, что при  $2T < \varepsilon_0$  появление дислокаций увеличивает свободную энергию. Поэтому при  $2T < \varepsilon_0$  свободные дислокации не будут появляться.

При  $2T > \varepsilon_0$  коэффициент перед  $\ln(R/a)$  является отрицательным, и появление дислокации уменьшает свободную энергию. В результате дислокации будут появляться в большом количестве и приведут к разрушению кристалла. Температура  $T = T_m \equiv \varepsilon_0/2$  есть температура плавления двумерного кристалла.

Чтобы яснее понять суть механизма плавления двумерных кристаллов БКТ, учтем, что в реальном кристалле благодаря тепловым флуктуациям имеется большое количество дислокаций. При этом из соображений симметрии следует, что число дислокаций с положительным вектором Бюргерса будет совпадать с числом дислокаций с отрицательным вектором Бюргерса. В состоянии термодинамического равновесия расстояние между дислокациями, как и относительная ориентация дислокаций, определяется энергией пары. В теории упругости показывается, что энергия пары дислокаций с противоположными векторами Бюргерса с логарифмической точностью

$$E(r) = 2\varepsilon_0 \ln \frac{r}{a}, \quad (15.4)$$

где  $r$  – расстояние между дислокациями (точнее, между дислокационными ядрами).

В состоянии термодинамического равновесия вероятность найти пару дислокаций с энергией  $E$  равна

$$C e^{-E(r)/T}. \quad (15.5)$$

Константа  $C$  находится из условия нормировки

$$C \int e^{-E(r)/T} d^2 r = 1. \quad (15.6)$$

Средний квадрат расстояния между двумя дислокациями с антипараллельными векторами Бюргерса

$$\langle r^2 \rangle = C \int r^2 e^{-E(r)/T} d^2 r = \frac{\int r^2 e^{-E(r)/T} d^2 r}{\int e^{-E(r)/T} d^2 r} \quad (15.7)$$

Учитывая, что  $\exp[\alpha \ln(r/a)] = (r/a)^\alpha$ , переписываем (15.7) в виде

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_a^R r^3 (r/a)^{-2\varepsilon_0/T} dr}{\int_a^R r (r/a)^{-2\varepsilon_0/T} dr}. \quad (15.8)$$

После интегрирования получим

$$\langle r^2 \rangle = \frac{r^{4-2\varepsilon_0/T} \Big|_a^R}{4-2\varepsilon_0/T} \cdot \frac{2-2\varepsilon_0/T}{r^{2-2\varepsilon_0/T} \Big|_a^R} = \frac{T-\varepsilon_0}{2T-\varepsilon_0} \cdot \frac{R^{4-2\varepsilon_0/T} - a^{4-2\varepsilon_0/T}}{R^{2-2\varepsilon_0/T} - a^{2-2\varepsilon_0/T}}. \quad (15.9)$$

Ответ зависит от знака величины  $\eta \equiv 4-2\varepsilon_0/T$ . Если  $\eta < 0$ , чему отвечает область низких температур, точнее,  $T < \varepsilon_0/2$ , слагаемое в (15.9), содержащее  $R$ , при  $R \rightarrow \infty$  стремится к нулю. При этом

$$\langle r^2 \rangle = \frac{T-\varepsilon_0}{2T-\varepsilon_0} a^2. \quad (15.10)$$

Полученный результат показывает, что при  $T < \varepsilon_0/2$ , т. е. при  $T < T_m$ , среднее расстояние между дислокациями с антипараллельными векторами Бюргерса остается конечным. Это расстояние растет, когда  $T$  приближается к  $T_m$ , и при  $T = T_m$  расстояние между такими дислокациями становится бесконечным. Принято говорить, что при  $T = T_m$  происходит диссоциация дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса.

Дислокации имеются как выше, так и ниже температуры  $T_m$ . Но ниже  $T_m$  дислокации разбиваются на пары связанных дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса. Выше  $T_m$  дислокации явля-

ются свободными в том смысле, что движение дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса не зависит друг от друга. Поскольку свободное движение дислокаций приводит к потере упругих свойств кристалла, то температура  $T_m$  интерпретируется как температура плавления двумерных кристаллов. Фактически эта температура дает оценку температуры плавления двумерных кристаллов сверху. Выше температуры  $T_m$  кристалл заведомо не может существовать. Но он может расплавиться и при температуре  $T < T_m$  по какому-то другому механизму плавления (например, из-за потери устойчивости решетки).

## 16. Критерий плавления Линдемана

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, в настоящее время универсальная теория плавления трехмерных кристаллов отсутствует. Часто в качестве критерия плавления трехмерных кристаллов используют критерий Линдемана, который высказал предположение, что причиной плавления твердых тел является слишком большое возрастание амплитуды колебаний атомов около их положений равновесия. Чтобы найти температуру плавления, следует вычислить средний квадрат амплитуды  $\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle$  колебаний атома в узле  $\mathbf{l}$  при данной температуре. Если гипотеза Линдемана верна, то кристалл должен плавиться при температуре, при которой  $\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle$  становится сравнимым с квадратом межатомного расстояния:

$$\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle = \gamma a^2, \quad (16.1)$$

где  $\gamma$  – постоянная Линдемана. Угловые скобки в (16.1) обозначают термодинамическое среднее. При равной нулю температуре среднее вычислялось бы по обычным формулам квантовой механики:

$$\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle = \langle n | \mathbf{u}^2 | n \rangle. \quad (16.2)$$

Здесь для краткости использовано обозначение (см. раздел 12)

$$| \mathbf{n} \rangle = | n(\mathbf{k}_1), n(\mathbf{k}_2), \dots, n(\mathbf{k}_1) \rangle. \quad (16.3)$$

При отличной от нуля температуре выражение  $\langle n|\mathbf{u}^2|n\rangle$  следует умножить на вероятность этого состояния  $P(n)$  и просуммировать по всем  $n$ :

$$\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle = \sum_n \langle n|\mathbf{u}^2|n\rangle P(n). \quad (16.4)$$

Найдем сначала средний квадрат амплитуды колебаний в состоянии с заданными числами фононов  $|n\rangle$ . Для этого разложим  $\mathbf{u}(\mathbf{l})$  в ряд Фурье:

$$\mathbf{u}^2(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{Q(\mathbf{k})}{\sqrt{mN}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{Q(\mathbf{q})}{\sqrt{mN}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}} \quad (16.5)$$

и выразим затем координаты  $Q(\mathbf{k})$  через операторы  $a_{\mathbf{k}}$  и  $a_{\mathbf{k}}^+$  рождения и уничтожения фонона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  (в одномерном случае – с волновым числом). В результате получим

$$\langle n|\mathbf{u}^2(\mathbf{l})|n\rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\omega(k)\omega(q)}} \langle n|(a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+)(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^+)|n\rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}}. \quad (16.6)$$

Отсюда, с учетом свойств операторов  $a_{\mathbf{k}}$  и  $a_{\mathbf{k}}^+$  (см. раздел 12), следует

$$\begin{aligned} \langle n|\mathbf{u}^2|n\rangle &= \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\omega(k)\omega(q)}} \langle n|a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{q}}^+ + a_{-\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{q}}|n\rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}} = \\ &= \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} + n_{-\mathbf{k}} + 1}{\sqrt{\omega(k)\omega(-k)}}. \end{aligned} \quad (16.7)$$

Мы получили выражение для квадрата смещения атома из положения равновесия в состоянии с заданными числами фононов  $n_{\mathbf{k}}$ . Чтобы найти термодинамическое среднее, мы должны умножить каждое слагаемое в сумме (16.7) на вероятность реализации данного значения  $n_{\mathbf{k}}$ . В результате, входящие в (16.7) числа  $n_{\mathbf{k}}$  заменятся на термодинамические средние  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ , совпадающие с распределением Бозе – Эйнштейна (см. раздел 13).

Учитывая, что термодинамическое среднее  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$  так же, как и собственная частота  $\omega(\mathbf{k})$ , – четная функция  $\mathbf{k}$ , получаем окончательно следующее выражение для среднего квадрата амплитуды колебаний атома в произвольном узле  $\mathbf{l}$ :

$$\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\langle n_{\mathbf{k}} \rangle + 1}{\omega(\mathbf{k})}. \quad (16.8)$$

Рассмотрим сначала случай равной нулю температуры. При  $T=0$  среднее число фононов  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$  в состоянии термодинамического равновесия равняется нулю при всех  $\mathbf{k}$ . Поэтому при  $T=0$

$$\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega(\mathbf{k})} = \frac{\hbar}{2mN} \int \frac{1}{\omega(\mathbf{k})} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (16.9)$$

Здесь, как и в предыдущем подразделе, мы считаем объем системы  $V$  равным единице, поэтому  $N$  есть число частиц на единицу объема системы. Из (16.9) следует, что даже при  $T=0$  атомы в узлах кристаллической решетки колеблются. Такие колебания обусловлены квантовомеханическими эффектами и называются нулевыми колебаниями. Они являются следствием соотношения неопределенности Гейзенберга: в силу этого соотношения атомы, закрепленные в узлах решетки, имели бы бесконечно большой импульс, и следовательно, бесконечно большую кинетическую энергию. Позволив атомам делокализоваться в узлах решетки, мы понижаем кинетическую энергию системы, хотя при этом их потенциальная энергия немного повышается. В классическом пределе (т.е. при  $\hbar=0$ ) нулевые колебания исчезают. Чтобы найти вклад нулевых колебаний в средний квадрат смещений атомов  $\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle$ , нужно знать закон дисперсии  $\omega(\mathbf{k})$ . Мы вычислим  $\langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle$  в приближении Дебая. В этом приближении  $\omega(k) = ck$  при всех  $k$  от нуля до  $k_D$ . В приближении Дебая выражение (16.9) приобретает вид

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}^2(\mathbf{l}) \rangle &= \frac{\hbar}{2mN} \int_0^{k_D} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{k^2 dk}{ck} \sin \theta d\theta d\phi \frac{1}{(2\pi)^3} = \\ &= \frac{\hbar}{2mN} \frac{1}{c} \frac{1}{2\pi^2} \frac{k_D^2}{2} = \frac{(6\pi^2)^{2/3}}{8\pi^2} \frac{\hbar}{mNca^2}. \end{aligned} \quad (16.10)$$

Отсюда следует, что нулевые колебания являются чисто квантовым эффектом, поскольку при обращении  $\hbar$  в нуль они исчезают. Из (16.10) также видно, что нулевые колебания возрастают с уменьшением массы атомов  $m$  и уменьшением взаимодействия между атомами. Последнее вытекает из того, что уменьшение взаимодействия атомов уменьшает скорость звука  $c$ , которая стоит в знаменателе. В силу этого нулевые колебания должны быть наибольшими у легких элементов – изотопов водорода и гелия. Хотя водород легче гелия, нулевые колебания у гелия значительно больше нулевых колебаний у водорода, поскольку атомы гелия имеют замкнутую электронную оболочку и их взаимодействие намного слабее взаимодействия атомов водорода. В результате гелий остается жидким даже при нулевой температуре.

Выражение (16.10) полезно записать также в несколько ином виде. Учитывая, что  $Na^3 = 1$  и что  $k_D$  связано с межатомным расстоянием  $a$  соотношением (14.7), находим вместо (16.10)

$$\frac{1}{8} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\hbar a}{mc}. \quad (16.11)$$

Отсюда после деления на  $a^2$  получаем

$$\frac{1}{8} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\hbar c}{mc^2 a} \approx \frac{\Theta_D}{mc^2}. \quad (16.12)$$

Здесь введена температура Дебая  $\Theta_D \approx \hbar c / a$ . Записанное в таком виде выражение (16.10) для среднего квадрата смещения, обусловленного квантовыми эффектами, более удобно для сравнения с "классическим" квадратом смещения, вычисленным ниже.

Обратимся теперь к случаю неравных нулю температур. Вычислим первое слагаемое в (16.8). Так как плавление почти всех тел происходит при температурах, высоких по сравнению с температурой

Дебая, то при вычислении первого слагаемого мы будем считать, что  $T \ll \Theta_D$ . Поскольку максимальная энергия фононов  $\hbar\omega(k_D)$  порядка  $\Theta_D$ , то при высоких температурах число фононов

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k})/T} - 1} \approx \frac{T}{\hbar\omega(\mathbf{k})}. \quad (16.13)$$

Поэтому в приближении Дебая первое слагаемое равно:

$$\frac{1}{mN} \sum_{\mathbf{k}} \frac{T}{\omega^2(\mathbf{k})} = \frac{1}{mN} \sum_{\mathbf{k}} \frac{T}{c^2 k^2}. \quad (16.14)$$

Заменяя здесь суммирование по  $\mathbf{k}$  интегрированием и выполняя интегрирование по углам, получим

$$\frac{1}{mN} \frac{T}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_D} \frac{k^2 dk}{c^2 k^2} = \frac{Ta^3 k_D}{2\pi^2 mc^2}. \quad (16.15)$$

После деления этого выражения на  $a^2$  получим

$$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{T}{mc^2}. \quad (16.16)$$

Из сравнения (16.12) и (16.16) следует, что «классический» средний квадрат смещений атомов из положения равновесия превышает квадрат смещений, обусловленный квантовыми эффектами, коль скоро  $T > \Theta$ . Поэтому, если температура плавления, как мы предполагаем, значительно превосходит дебаевскую, то вкладом квантовых эффектов в средний квадрат смещения можно пренебречь. Тогда, учитывая выражения (16.8), (16.15) и (14.8), получаем

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{a^2 T}{mc^2}. \quad (16.17)$$

Чтобы найти температуру плавления кристалла  $T_m$  с помощью критерия Линдемана (16.1), следует подставить (16.17) в (16.1) и заменить  $T$  на  $T_m$ . В результате найдем:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{T_m}{mc^2} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{T_m}{\Theta_D^2} \frac{\hbar^2}{ma^2}. \quad (16.18)$$

Это равенство можно также переписать в виде

$$\Theta_D = C \left[ \frac{k_B T_m}{A v_0^{2/3}} \right]^{1/2}. \quad (16.19)$$

Здесь  $C$  – константа, которая называется постоянной Линдемана;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $A$  – атомный вес,  $A = 6,02 \cdot 10^{23} m$ ;  $v_0 = a^3$  – удельный объем, приходящийся на один атом. Именно в этой форме соотношение между дебаевской температурой и температурой плавления было получено Линдеманом. Приведем значения температур плавления  $T_m$  и констант Линдемана для ряда веществ.

Таблица 15.1 – Постоянные Линдемана для ряда металлов

Постоянные Линдемана	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Ca
$T_m$ , К	459	370	350	1356	1233	1336	1033
$\Theta_D$	400	160	100	315	215	170	230
$C$	115	115	116	134	140	142	131

Из таблицы видно, что величина  $C$  действительно постоянна для щелочных и благородных металлов, для кальция она не слишком отличается от этого значения. Это весьма сильный аргумент в пользу гипотезы, что плавление тела наступает при достаточно большом возрастании амплитуды колебаний атомов.

Удобно переписать выражение (16.18) в следующем виде:

$$\Theta_D = \frac{40}{\sqrt{\gamma}} \left( \frac{T_m}{A a_s^2} \right)^{1/2}. \quad (16.20)$$

Здесь  $a_s$  – межатомное расстояние, измеренное в атомных единицах. Например, для натрия формула (16.20) дает

$$\gamma \approx \frac{1}{16}. \quad (16.21)$$

Таким образом, плавление наступает, когда среднеквадратичное смещение атома из положения равновесия составит около 0,1 меж-атомного расстояния.

## **17. Ангармонизм колебаний кристалла и взаимодействие фононов**

До сих пор при рассмотрении колебаний кристалла мы ограничивались гармоническим приближением, то есть при разложении потенциальной энергии в ряд по степеням смещений  $\mathbf{u}(\mathbf{l})$  атомов из положений равновесия мы опускали слагаемые, пропорциональные кубу и более высоким степеням смещений. Как известно, эти слагаемые называются ангармоническими. Чтобы выяснить качественную роль ангармонизма, будем считать его малым, и в разложении потенциальной энергии по степеням смещений ограничимся кубическими членами. Начнем, как всегда, с рассмотрения линейной цепочки. В этом случае с точностью до кубических слагаемых потенциальная энергия может быть записана в виде

$$\begin{aligned}
 V = V_0 - \frac{1}{4} \sum_{l,l'} \alpha(l-l') [u(l) - u(l')]^2 + \\
 + \sum_{l,l',l''} \gamma(l-l', l-l'') [u(l) - u(l')] [u(l) - u(l'')] [u(l') - u(l'')].
 \end{aligned}
 \tag{17.1}$$

При записи потенциальной энергии в этом виде мы учли ее инвариантность (неизменность) относительно смещений кристалла как целого и приняли во внимание трансляционную симметрию кристалла, в силу которой коэффициенты  $\gamma(l, l')$  являются функцией разности соответствующих кристаллических узлов.

Выразим в (17.1) смещения  $u(l)$  через операторы рождения и уничтожения фононов. В результате

$$u(l) = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm\omega(k)}} (a_k + a_{-k}^+) e^{ikl}. \quad (17.2)$$

Квадратичные по смещениям слагаемые совместно с кинетической энергией могут быть приведены к виду

$$H_0 = \sum_k \hbar\omega(k) \left( a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right). \quad (17.3)$$

Кубические члены дают (мы обозначим результат через  $H_{\text{int}}$ ):

$$H_{\text{int}} = \left( \frac{\hbar}{2mN} \right)^{3/2} \sum_{k,k',k''} \frac{(a_k + a_{-k}^+)(a_{k'} + a_{-k'}^+)(a_{k''} + a_{-k''}^+)}{\sqrt{\omega(k)\omega(k')\omega(k'')}} \times \\ \times \sum_{l',l''} \gamma(l',l'') (1 - e^{-ik'l'}) (1 - e^{-ik''l''}) (e^{-ik'l''} - e^{-ik''l'}) \sum_l e^{i(k+k'+k'')l}. \quad (17.4)$$

Последствия, к которым приводит учет ангармонизмов, проще всего увидеть, рассмотрев уравнения движения для операторов  $a_k$ . Как известно из квантовой механики, производная по времени от любого оператора равняется коммутатору этого оператора с гамильтонианом, умноженному на  $i/\hbar$ . Поэтому

$$\frac{da_k}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, a_k]. \quad (17.5)$$

Если подставить сюда вместо гамильтониана  $H$  гамильтониан  $H_0$  и учесть коммутационные свойства операторов  $a, a^+$

$$a_k a_k^+ - a_k^+ a_k = 1,$$

то легко убедиться, что

$$\frac{da_k}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H_0, a_k] = -i\omega(k)a_k. \quad (17.6)$$

Таким образом, в гармоническом приближении уравнения движения всех фононов расцепляются, то есть движение фонона с импульсом  $k$  не связано с движением остальных фононов. Этот результат другим способом показывает, что в гармоническом приближении все нормальные колебания являются независимыми.

Если учесть теперь гамильтониан  $H_{\text{int}}$ , то вместо системы разделяющихся уравнений для отдельных фононов мы получим нелинейную систему зацепляющихся уравнений, которые будут связывать движение фонона в состоянии с волновым вектором  $k$  с движением остальных фононов в других состояниях. Поэтому  $H_{\text{int}}$  можно считать оператором взаимодействия фононов. Таким образом, взаимодействие фононов есть результат наличия в потенциальной энергии ангармонизма колебаний кристалла.

Перейдем к анализу  $H_{\text{int}}$ . Обратим внимание на последний сомножитель в формуле (17.4). Учтем, что имеет место соотношение

$$\sum_l e^{iq_l} = N\delta_{q,g}. \quad (17.7)$$

Здесь  $g$  – произвольный вектор обратной решетки. В силу этого соотношения суммирование по  $k, k', k''$  в (17.4) должно производиться по всем волновым векторам  $k, k', k''$ , удовлетворяющим условию

$$k + k' + k'' = g. \quad (17.8)$$

Отмечая это обстоятельство значком ' у знака суммы, можно записать гамильтониан  $H_{\text{int}}$  в виде

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum'_{k,k',k''} \frac{V(k,k',k'')}{\sqrt{\omega(k)\omega(k')\omega(k'')}} (a_k + a_{-k}^+) (a_{k'} + a_{-k'}^+) (a_{k''} + a_{-k''}^+), \quad (17.9)$$

где введено обозначение

$$V(k,k',k'') = \frac{1}{N} \left( \frac{\hbar}{2m} \right)^{3/2} \sum_{l,l'} \gamma(l,l') (1 - e^{-ikl}) (1 - e^{-ik'l'}) (e^{-ik''l} - e^{-ik''l'}). \quad (17.10)$$

Когда мы пишем, что волновые векторы  $k, k', k''$  в сумме (17.9) удовлетворяют условию (17.8), то мы считаем, что в частности,  $g$  может равняться нулю. В случае, когда

$$k + k' + k'' = 0, \quad (17.11)$$

говорят, что происходит нормальное столкновение фононов (или же говорят, что происходит  $N$  – процесс). Таким образом, нормальными

столкновениями фононов называются столкновения, при которых импульс фонона сохраняется. В случае, когда

$$k + k' + k'' = g \neq 0, \quad (17.12)$$

взаимодействие фононов называют аномальным столкновением, или говорят, что столкновение сопровождается процессом переброса (говорят также, что происходит  $U$ -процесс, от немецкого слова Umklappprozesse). Таким образом, столкновения с перебросом – это такие столкновения фононов, при которых их импульс изменяется на вектор обратной решетки. Фактически, в этом случае часть импульса фонона передается решетке. В виду того, что волновой вектор фононов при столкновениях не сохраняется строго, а может изменяться на вектор обратной решетки (или, как говорят, сохраняется с точностью до вектора обратной решетки), импульс фонона  $p = \hbar k$  при столкновениях также не сохраняется, и поэтому он называется квазиимпульсом.

Заметим теперь, что при перемножении операторов  $a_k$  и  $a_{-k}^+$  в (17.9) возникают четыре различных комбинации:  $aaa$ ,  $a^+aa$ ,  $a^+a^+a$  и  $a^+a^+a^+$ . Первая комбинация отвечает уничтожению трех фононов, вторая – уничтожению двух фононов и рождению третьего (то есть, слиянию двух сталкивающихся фононов в один), третья комбинация отвечает уничтожению одного фонона и рождению двух (то есть распаду одного фонона на два), и, наконец, четвертая комбинация отвечает рождению трех фононов. Первая и четвертая комбинации описывают процессы, при которых энергия фононов не сохраняется, и поэтому слагаемые с такими комбинациями операторов  $a_k$  и  $a_k^+$  могут быть опущены. В результате, гамильтониан  $H_{\text{int}}$  может быть записан в виде

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum'_{k,k',k''} \frac{W(k,k',k'')}{\sqrt{\omega\omega'\omega''}} (a_k^+ a_{k'}^+ a_{-k''} + a_k^+ a_{-k'} q a_{-k''}) \quad (17.13)$$

где коэффициент  $W(k,k',k'')$  отличается от  $V(k,k',k'')$  только численным множителем. Штрих у знака суммы, как и в (17.9), означает, что суммирование по  $k,k',k''$  производится при выполнении условия (17.8).

Мы рассмотрели случай одномерной (линейной) цепочки. При переходе к трехмерному кристаллу следует заменить волновое число  $k$  (которое мы называли волновым вектором) на волновой вектор  $\mathbf{k}$  (теперь уже  $\mathbf{k}$  – трехмерный вектор) как в законе сохранения (17.8), так и в суммах (17.9) и (17.13). Следует также заменить число  $g$  на вектор обратной решетки  $\mathbf{g}$ .

Мы учли лишь кубические ангармонизмы и получили в результате так называемые трехфононные процессы столкновений, учет ангармонизмов более высокого порядка приводит соответственно к четырехфононным и т.д. процессам столкновений. Иногда учет этих процессов необходим, поскольку некоторые трехфононные процессы могут быть запрещены в силу необходимости одновременного выполнения законов сохранения энергии и импульса сталкивающихся фононов.

Итак, мы установили, что при учете слабых ангармонизмов идеальный газ фононов становится слабо неидеальным. Отличие этого газа квазичастиц от газа истинных частиц состоит в том, что импульс фононов не сохраняется при столкновениях. Не сохраняется также и число фононов. При столкновениях фононы могут рождаться и исчезать, однако так, чтобы энергия при этом сохранялась.

## 18. Кинетическое уравнение

Функция  $\langle n(\mathbf{k}) \rangle$  дает число фононов с данным волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Она равна функции распределения Бозе – Эйнштейна только для термодинамически равновесного кристалла. Если же кристалл находится в неравновесном состоянии, например, если температура кристалла различна в разных точках, то функция распределения  $\langle n(\mathbf{k}) \rangle$  в общем случае неизвестна и должна находиться из уравнения, которое называют кинетическим уравнением.

Прежде чем привести вывод этого уравнения, сделаем небольшое отступление. Представим себе, что кристаллическая решетка

подверглась воздействию внешнего поля. Это может быть, например, электрическое поле или поле деформации. Тогда фоновые частоты будут, вообще говоря, зависеть от поля как от параметра. Пусть поле пространственно неоднородно, то есть зависит от пространственных координат. Если характерное расстояние  $L$ , на котором изменяется внешнее поле, значительно больше длины волны характерных фононов  $\lambda = 2\pi/k$ , то влияние неоднородности можно описать, вводя явную зависимость частоты фонона  $\omega$  не только от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , но и от координаты  $\mathbf{r}$ . Легко получить уравнение движения фононов. Для этого учтем, что с точки зрения корпускулярных представлений фонон является квазичастицей с энергией  $\varepsilon = \hbar\omega$  и импульсом (точнее, квазиимпульсом)  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Функцию  $\varepsilon = \hbar\omega(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  можно рассматривать как гамильтониан фонона. В этом случае уравнения движения совпадают с уравнениями Гамильтона и имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \rightarrow \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}}, \\ \frac{d\mathbf{p}}{dt} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{r}} \rightarrow \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (18.1)$$

Это и есть искомые уравнения движения фонона. Траектория фонона находится путем решения этих уравнений движения.

Обратимся к выводу кинетического уравнения для функции распределения фононов. В пространственно неоднородном случае функция распределения зависит не только от волнового вектора  $\mathbf{k}$ , но и от координаты  $\mathbf{r}$ . А в общем случае функция распределения зависит также и от времени  $t$ , т.е.  $\langle n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \rangle$ . Мы в дальнейшем будем писать просто  $n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ . Тогда

$$n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) d^3k d^3r \quad (18.2)$$

определяет среднее число фононов, обладающих волновыми векторами в области  $d^3k$  в окрестности  $\mathbf{k}$  и находящихся в объеме  $d^3r$  вблизи точки  $\mathbf{r}$ . Функция распределения изменяется с течением времени, так как фононы непрерывно входят и выходят из данного элемента объема

в  $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ -пространстве. Допустим, что столкновения между фононами отсутствуют. При этом фонон, который в момент времени  $t$  имел координаты  $\mathbf{r}, \mathbf{k}$ , в момент  $t + \delta t$  будет иметь координаты  $\mathbf{r} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}\delta t, \mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt}\delta t$ . Поэтому все фононы, которые в момент времени  $t$  содержались в элементе объема  $d^3kd^3r$  вблизи точки  $\mathbf{r}, \mathbf{k}$ , в момент  $t + \delta t$  окажутся в элементе объема  $d^3kd^3r$  вблизи точки  $\mathbf{r} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}\delta t, \mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt}\delta t$ . Следовательно, в отсутствие столкновений приходим к равенству

$$n\left(\mathbf{r} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}\delta t, \mathbf{k} + \frac{d\mathbf{k}}{dt}\delta t, t + dt\right)d^3kd^3r = n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)d^3kd^3r. \quad (18.3)$$

Учитывая малость  $\delta t$  и разлагая левую сторону в ряд Тейлора, получим

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{dt} = 0. \quad (18.4)$$

Если принять во внимание уравнения движения фонона (18.1), то (18.4) приобретет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} - \frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{r}} = 0. \quad (18.5)$$

Мы получили кинетическое уравнение для функции распределения фононов в отсутствие столкновений. При учете столкновений фононов, связанных с ангармонизмами колебаний кристалла, фонон из состояния с данным волновым вектором  $\mathbf{k}$  скачком переходит в состояние с некоторым другим волновым вектором (точнее, кубический ангармонизм приводит либо к слиянию двух сталкивающихся фононов в один, либо к распаду одного фонона на два). Возможны также процессы рассеяния фононов другой природы. Например, взаимодействие фонона с каким-то искажением структуры кристалла тоже можно рассматривать как процесс столкновения, при котором происходит отражение фонона от этого искажения.

Не уточняя конкретный механизм рассеяния, обозначим  $[dn/dt]_{\text{ст}}$  изменение функции распределения в единицу времени за счет столкновений. Тогда с учетом столкновений кинетическое уравнение запишется в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} - \frac{\partial n}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{r}} = \left[ \frac{dn}{dt} \right]_{\text{ст}}. \quad (18.6)$$

При известном механизме столкновений правая часть (18.6) является вполне определенным функционалом от функции распределения фононов  $n$ . Обычно этой функционал сводится к некоторому интегралу, поэтому его принято называть интегралом столкновений. Уравнение (18.6) при известном интеграле столкновений называется кинетическим уравнением, или уравнением Больцмана.

Основной характеристикой интеграла столкновений является средняя частота столкновений  $\nu$ . Часто мы будем писать частоту столкновений в виде  $\nu = 1/\tau$ , где  $\tau$  – время свободного пробега между столкновениями. Полезно также ввести понятие о длине свободного пробега фонона  $l$ , которая, по определению, равна  $l = \nu\tau$ , где  $\nu$  – скорость фононов. Для длинноволновых фононов скорость  $\nu$  равна скорости звука  $c$ . Для остальных фононов скорость  $\nu$  порядка скорости звука  $c$ , так что  $l \sim c\tau$ .

Различные механизмы взаимодействия приводят к разным частотам столкновений, а так как все они могут действовать одновременно, то интеграл столкновений обычно имеет вид

$$\left[ \frac{dn}{dt} \right]_{\text{ст}} = \sum_j \nu_j I_j(n) = \sum_j 1/\tau_j I_j(n), \quad (18.7)$$

где  $\nu_j = 1/\tau_j$  – частоты столкновений, обусловленные соответствующими процессами рассеяния;  $I_j(n)$  – функционалы, размерность и порядок величины которых такие же, как и у функции  $n$ .

## 19. Частоты столкновений фононов при низких температурах

Рассмотрим, какой вид имеют интегралы столкновения фононов в чистых диэлектрических кристаллах. В идеальной кристаллической решетке единственной причиной взаимодействия фононов является ангармонизм колебаний, приводящий к столкновениям двух типов: к нормальным столкновениям (то есть к столкновениям, при которых квазиимпульс фононов сохраняется) с характерным временем  $\tau_N$  и столкновениям с перебросом (квазиимпульс при столкновениях изменяется на вектор обратной решетки) с характерным временем  $\tau_U$ . В кристаллических образцах конечных размеров имеется дополнительный механизм рассеяния фононов – столкновения с поверхностью кристалла. Если обозначить через  $\tau_S$  время свободного пробега фонона между столкновениями с поверхностью, то  $\tau_S \sim d/c$ , где  $d$  – характерный поперечный размер образца, а  $c$  – скорость звука.

В отсутствие макроскопических искажений кристаллической решетки частота  $\omega$  не зависит от  $\mathbf{r}$ , так что  $\nabla\omega = 0$ . В результате кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{\tau_N} I_N(n) + \frac{1}{\tau_U} I_U(n) + \frac{1}{\tau_S} I_S(n). \quad (19.1)$$

Здесь  $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$  – скорость фонона с волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Средние времена столкновений  $\tau_N$  и  $\tau_U$  имеют сложную температурную зависимость, которая только при низких температурах является универсальной. Поэтому, чтобы получить качественные оценки времен  $\tau_N$  и  $\tau_U$ , мы ограничимся низкотемпературной областью, то есть будем считать, что  $T \ll \Theta_D$ . Будем считать, что кристалл находится в слабо неравновесном состоянии и функция  $n$  мало отличается от равновесной бозевской функции  $n_0$ .

Начнем с нормальных столкновений. Порядок величины  $\tau_n^{-1}$  совпадает с вероятностью в единицу времени того, что фонон участву-

ет хотя бы в каком-то нормальном процессе рассеяния. Из квантовой механики известно, что если система под воздействием возмущения  $H_{\text{int}}$  совершает переход из состояния  $|\alpha\rangle$  с энергией  $E_\alpha$  в состояние  $|\beta\rangle$  с энергией  $E_\beta$ , то вероятность в единицу времени совершить такой переход равна

$$w_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\beta|H_{\text{int}}|\alpha\rangle|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta). \quad (19.2)$$

Нас интересуют процессы, при которых фотон переходит из состояния  $\mathbf{k}$  в любое другое состояние  $\mathbf{k}'$  путем нормального столкновения. Процессы исчезновения фотона в состоянии  $\mathbf{k}$  и появления фотона в состоянии  $\mathbf{k}'$ , сопровождаются либо «гибелью», либо рождением третьего фотона. Оба эти процесса имеют вероятность одного порядка величины, поэтому достаточно рассмотреть только один из них, например, процесс с «гибелью» третьего фотона в некотором состоянии  $\mathbf{k}''$ . Тогда соответствующее изменение в формуле (19.2)

$$E_\alpha - E_\beta = \hbar\omega(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{k}') + \hbar\omega(\mathbf{k}''), \quad (19.3)$$

а матричный элемент  $\langle\beta|H_{\text{int}}|\alpha\rangle$  должен быть построен с помощью добавки к гамильтониану  $H_{\text{int}}$  из (17.13). В результате получим

$$w_{\alpha\beta} = w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar^2 N} \frac{|W(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'')|^2}{\omega\omega'\omega''} n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}'} + 1) n_{\mathbf{k}''} \delta(\omega - \omega' + \omega''), \quad (19.4)$$

где  $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ .

В случае слабо неоднородных состояний функции  $n_{\mathbf{k}}$  в этом выражении можно заменить на равновесные:

$$n_{\mathbf{k}}^0 = [e^{\hbar\omega(\mathbf{k})/T} - 1]^{-1}. \quad (19.5)$$

Тогда полная вероятность того, что фотон за единицу времени изменит свое состояние, будет равна:

$$w(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k}'} w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{n_0(\omega)}{\hbar^2 \omega} \int \frac{|W(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'')|^2}{\omega'\omega''} \times \\ \times [n_0(\omega') + 1] n_0(\omega'') \delta(\omega - \omega' + \omega'') d^3 k'. \quad (19.6)$$

При низких температурах основную роль играют тепловые фононы с энергиями  $\hbar\omega \sim T \ll \Theta$ . Отвечающие этим фононам длины волн  $\lambda = \frac{2\pi}{k} \ll a$  ( $a$  – постоянная решетки). Для таких малых  $k$  матричный элемент

$$w(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') = A(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') \omega \omega' \omega'' . \quad (19.7)$$

Здесь  $A(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'')$  – функция направлений векторов  $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''$ . Поэтому

$$w(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k}'} w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{V\omega}{(2\pi)^2} \frac{n_0(\omega)}{\hbar^2} \times \\ \times \int |A|^2 \omega' \omega' [n_0(\omega') + 1] n_0(\omega'') \delta(\omega - \omega' + \omega'') d^3k' . \quad (19.8)$$

Наличие дельта-функции в подынтегральном выражении (19.8) позволяет выполнить одно интегрирование. В результате

$$w(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k}'} w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{V\omega}{(2\pi)^2} \frac{n_0(\omega)}{\hbar^2 c} \int |A|^2 \omega' (\omega' - \omega) [n_0(\omega') + 1] n_0(\omega' - \omega) d^2k' . \quad (19.9)$$

Здесь учтено, что при малых  $k$  производная  $\partial\omega/\partial k = c$  ( $c$  – скорость звука).

Для оценки средней вероятности изменения состояния фонона в единицу времени  $\bar{w} = \tau_N^{-1}$  можно заменить частоту фонона  $\omega$  на ее среднее значение  $\bar{\omega} \approx T/\hbar$ , для которого  $n_0(\bar{\omega}) \sim 1$ . Температурную зависимость интеграла легко установить. Для этого перейдем к новой переменной интегрирования  $x = \hbar ck'/T$ . Верхний предел интегрирования для  $x$  получим из условия, что  $\hbar ck'_{\max} \approx \Theta$ . Отсюда

$$x_{\max} = \frac{\Theta}{T} \ll 1 . \quad (19.10)$$

Поскольку интеграл по  $x$  сходится, то его можно распространить до бесконечности. После такой замены температура  $T$  вынесется из под знака интеграла в четвертой степени:  $T^2$  за счет второй степени частоты в подынтегральном выражении  $\omega'(\omega' - \omega)$  и  $T^2$  – за счет дву-

мерного дифференциала  $d^2k'$ . Оставшийся определенный интеграл будет иметь порядок величины  $|A|^2$ . В результате

$$\frac{1}{\tau_N} \approx \frac{V_0}{\hbar^2} \left( \frac{T}{\hbar c} \right)^3 \left( \frac{T}{\hbar} \right)^2 |A|^2. \quad (19.11)$$

Учитывая, что  $\hbar c / a \approx \Theta$ , перепишем (19.11) в виде

$$\frac{1}{\tau_N} \approx \left( \frac{c|A|}{\hbar a} \right)^2 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^5. \quad (19.12)$$

Таким образом, частота нормальных столкновений при низких температурах  $\sim T^5$ . Уменьшение частоты столкновений фононов при понижении температуры вполне естественно, поскольку понижение температуры приводит к уменьшению числа фононов.

Значительно проще определить температурную зависимость времени свободного пробега фононов относительно столкновений с перебросами  $\tau_U$ . Учтем, что для процессов переброса должен выполняться закон сохранения квазиимпульса:

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' = \mathbf{g}, \quad (19.13)$$

где  $\mathbf{g}$  – вектор обратной решетки.

Поскольку каждый из квазиволновых векторов в (19.13) должен удовлетворять неравенству  $k \leq \frac{\pi}{a} = \frac{g}{2}$ , то закон сохранения (19.13) может выполняться только при условии, что хотя бы для двух фононов  $k \approx \frac{g}{2}$ . Таким фононам отвечает энергия  $\hbar\omega \approx \frac{\hbar c g}{2} \approx \frac{1}{2} \frac{\hbar c}{a} \approx \Theta \approx T$ .

Функция распределения для таких фононов

$$n_0(\omega) \approx e^{-\hbar\omega/T} \sim e^{-\Theta/T} \approx 1. \quad (19.14)$$

Вероятность столкновения двух подобных фононов с частотами  $\omega \approx \omega_D$  и  $\omega' \approx \omega_D$  пропорционально произведению

$$n_0(\omega)n_0(\omega') \approx e^{-(\hbar\omega + \hbar\omega')/T} \sim e^{-2\Theta/T}. \quad (19.15)$$

Поэтому частота трехфононных процессов переброса при низких температурах экспоненциально мала:

$$1/\tau_U \sim e^{-\gamma\Theta/T}. \quad (19.16)$$

Здесь множитель  $\gamma$  порядка единицы.

Очевидно, что при  $\Theta \ll T$  нормальные столкновения фононов происходят значительно чаще, чем столкновения с перебросом, поскольку  $\frac{1}{\tau_N} \sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \ll \frac{1}{\tau_U} \sim e^{-\gamma\Theta/T}$ .

## 20. Теплопроводность диэлектриков

В твердом теле, в котором имеется градиент температуры (т.е. температура является функцией координат), происходит перенос энергии от более нагретых участков к менее нагретым. Этот перенос называется теплопроводностью, а поток энергии, возникающий в отсутствие макроскопического движения, называется потоком тепла. Плотность потока тепла, который мы будем обозначать через  $\mathbf{q}$ , пропорциональна градиенту температуры. В общем случае в кристалле

$$q_i = -\chi_{ik} \frac{\partial T}{\partial r_k}. \quad (20.1)$$

Коэффициенты пропорциональности  $\chi_{ik}$  представляют собой симметричный тензор, называемый тензором теплопроводности. В случае изотропной среды

$$\mathbf{q} = -\chi \nabla T. \quad (20.2)$$

Мы фактически будем ограничиваться рассмотрением случая изотропной среды. Задача микротемпературы состоит в том, чтобы найти коэффициент теплопроводности  $\chi$  и выяснить, как он зависит от различных факторов (например, от температуры, наличия в образце дефектов, примесей, от размеров кристалла).

В диэлектрике поток тепла связан с фононами, которые при наличии градиента температуры непрерывно рождаются на горячем конце образца, перетекают на холодный конец и там уничтожаются.

Покажем, как поток тепла выражается через функцию распределения фононов  $n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ .

Фонон с волновым вектором  $\mathbf{k}$  имеет энергию  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})$ .

Его скорость

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \equiv \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}}. \quad (20.3)$$

Поэтому поток энергии, или что то же самое, поток тепла, переносимый таким фононом, равен произведению энергии  $\varepsilon(\mathbf{k})$  на скорость  $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ . Поток, переносимый всеми фононами,

$$\mathbf{q} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t). \quad (20.4)$$

Таким образом, чтобы найти поток тепла  $\mathbf{q}$  и коэффициент теплопроводности  $\chi$ , нужно, решив кинетическое уравнение, найти фононную функцию распределения  $n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ . В стационарном случае кинетическое уравнение при наличие градиента температуры имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} = [dn/dt]_{\text{ст}}. \quad (20.5)$$

При получении уравнения (20.5) из уравнения (18.6) мы учли, что в стационарном случае функция распределения  $n$  не зависит от времени. Кроме того, мы считали кристалл однородным и учли, что в этом случае частота фонона  $\omega$  не зависит от  $\mathbf{r}$ , т.е.  $\frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{r}} = 0$ . Правая сторона в (20.5) равна

$$\frac{1}{\tau_N} I_N(n) + \frac{1}{\tau_U} I_U(n) + \frac{1}{\tau_S} I_S(n) = [dn/dt]_{\text{ст}}. \quad (20.6)$$

Обозначим через  $l_N$  и  $l_U$  длины свободного пробега фононов между нормальными столкновениями и столкновениями с перебросом соответственно. По порядку величины  $l_N \approx c\tau_N$  и  $l_U \approx c\tau_U$ , где  $c$  – скорость звука. Мы будем рассматривать только случай низких темпе-

ратур ( $T \ll \Theta$ ). Поскольку  $\tau_N \sim (\Theta/T)^5$ , а  $\tau_U \sim \exp(+\gamma\Theta/T)$ , то  $\tau_N \ll \tau_U$  и, следовательно,  $l_N \ll l_U$ . Пусть характерный размер тела есть  $d$ . Могут представиться три случая:

$$d \ll l_U \ll l_N, \quad (20.7)$$

$$l_U \ll d \ll l_N, \quad (20.8)$$

$$l_U \ll l_N \ll d. \quad (20.9)$$

Рассмотрим сначала первый случай. В этом случае, очевидно,

$$\frac{1}{l_N} \ll \frac{1}{l_U} \ll \frac{1}{d} \Rightarrow \frac{1}{\tau_N} \ll \frac{1}{\tau_U} \ll \frac{1}{\tau_S}. \quad (20.10)$$

В силу этих неравенств самым большим слагаемым в (20.6) является первое слагаемое. Более того, это слагаемое велико также по сравнению со слагаемым в левой части кинетического уравнения. Это связано с тем, что слагаемое в левой части (20.5) пропорционально  $\nabla T$ , а он считается малым. (По определению коэффициента теплопроводности  $\chi$  надо считать, что  $\nabla T \rightarrow 0$ ). Поэтому уравнение (20.5) будет удовлетворяться при выполнении неравенств (20.10), если

$$\frac{1}{\tau_N} I_N(n) = 0, \quad (20.11)$$

$$\frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} = \frac{1}{\tau_U} I_U(n) + \frac{1}{\tau_S} I_S(n). \quad (20.12)$$

Займемся сначала решением уравнения (20.11).

Даже не зная, какой вид имеет интеграл столкновений  $I_N(n)$ , можно догадаться, каким должно быть решение уравнения (20.11). Действительно, это уравнение определяет функцию распределения фононов в стационарных условиях и в отсутствие внешних полей, когда между фононами происходят частые нормальные столкновения. Ясно, что по прошествии достаточно большого времени, когда функция распределения фононов выйдет на свое стационарное значение, она должна быть равновесной, т.е.

$$n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = n_0(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (20.13)$$

Может возникнуть вопрос, какую температуру писать в этой формуле, ведь  $T$  есть функция координат. Однако  $\partial T / \partial \mathbf{r} \rightarrow 0$ , и поэтому температура  $T(\mathbf{r}) = T + \delta T(\mathbf{r})$ , где  $\delta T \ll T$  и этой добавкой в (20.13) можно пренебречь.

Чтобы проверить, что  $n_0(\mathbf{k})$  действительно является решением уравнения (20.11), выпишем явный вид интеграла столкновения. Но сначала учтем, что интеграл столкновений представляет собой разность числа процессов, приводящих (в единицу времени) к появлению фононов в заданном состоянии  $\mathbf{k}$ , и числа процессов, уводящих из этого состояния. Если причиной изменения числа фононов в данном состоянии является их взаимодействие между собой, описываемое добавкой к гамильтониану  $H_{\text{int}}$ , то согласно общим правилам квантовой механики частота ухода (или прихода) из данного состояния определяется квадратом модуля соответствующего матричного элемента оператора  $H_{\text{int}}$ . Например, вероятность (частота) распада фонона с волновым вектором  $\mathbf{k}_1$  на два фонона, один из которых имеет волновой вектор  $\mathbf{k}_2$ , а другой —  $\mathbf{k}_3$ , равна

$$\frac{2\pi}{\hbar} |\langle N_1 - 1, N_2 + 1, N_3 + 1 | H_{\text{int}} | N_1, N_2, N_3 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3). \quad (20.14)$$

Здесь  $N_1, N_2, N_3$  — числа заполнения фононов в начальном, а  $N_1 - 1, N_2 + 1, N_3 + 1$  — в конечном состоянии,  $\delta$ -функция учитывает сохранение энергии при распаде. Этот результат называется «золотым» правилом квантовой механики. С помощью этого правила, учитывая все возможные процессы, приводящие к уходам из состояния с заданным волновым вектором  $\mathbf{k}$  и приходом в это состояние, получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_N} I_N(n) = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1} w(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) [(n+1)n_1 n_2 - n(n_1+1)(n_2+1)] + \\ & + \sum_{\mathbf{k}_1} w(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; \mathbf{k}_3) \delta(\varepsilon_3 - \varepsilon - \varepsilon_1) [(n+1)(n_1+1)n_3 - n n_1 (n_3+1)]. \end{aligned} \quad (20.15)$$

Здесь  $n_1 = n(\mathbf{k}_1)$ ,  $\varepsilon_1 = \varepsilon(\mathbf{k}_1)$  и т.д.,

$$\mathbf{k}_2 = \mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{g}, \quad \mathbf{k}_3 = \mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{g}. \quad (20.16)$$

Первая сумма отвечает прямому и обратному процессам  $\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ .

Вторая сумма отвечает процессам  $\mathbf{k}_3 \leftrightarrow \mathbf{k} + \mathbf{k}_1$ .

Несмотря на довольно громоздкий вид выражения (20.15), каждое слагаемое можно интерпретировать весьма наглядным образом. Например, первое слагаемое в первой квадратной скобке описывает приходы фононов в состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в результате уходов фононов из состояний с волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ . Очевидно, частота таких процессов должна быть пропорциональна числам фононов  $n_1$  и  $n_2$  в состояниях  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ . Специфика бозе-статистики состоит в том, что эта вероятность пропорциональна также множителю  $n+1$ , т.е. вероятность тем больше, чем большее число фононов  $n$  уже имеется в конечном состоянии. Второе слагаемое в первой квадратной скобке описывает обратный процесс, т.е. уход фонона из состояния с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в результате его распада на фононы в состояниях  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ . Присутствие дельта-функции обеспечивает сохранение энергии при этих процессах.

Если подставить в (20.15) вместо  $n$  равновесную функцию распределения фононов  $n_0$ , то легко убедиться, что получится нуль. Действительно, прямое перемножение множителей дает

$$n_0 (n_{01} + 1)(n_{02} + 1) = (n_0 + 1)n_{01}n_{02} \exp \frac{\hbar(\omega_1 + \omega_2 - \omega)}{T}, \quad (20.17)$$

а в силу закона сохранения энергии (наличие  $\delta$ -функции) экспоненциальный множитель в правой стороне (20.17) обращается в единицу. При этом первая квадратная скобка в (20.15) обращается в нуль. Ана-

логичным образом можно показать, что и вторая квадратная скобка обращается в нуль.

Оказывается, однако, что в случае нормальных столкновений (т.е. при  $\mathbf{g} = \mathbf{0}$ ) решением (20.15) является также так называемая дрейфовая функция распределения фононов:

$$n_0^{\mathbf{u}} = \left[ \exp \frac{\hbar(\omega - \mathbf{k}\mathbf{u})}{T} - 1 \right]^{-1}, \quad (20.18)$$

отвечающая поступательному движению (дрейфу) фононного газа как целого с произвольной скоростью  $\mathbf{u}$  относительно решетки. Действительно, если вместо  $n_0$  взять  $n_0^{\mathbf{u}}$ , то легко убедиться прямым перемножением функций, что

$$n_0^{\mathbf{u}} (n_{01}^{\mathbf{u}} + 1)(n_{02}^{\mathbf{u}} + 1) = (n_0^{\mathbf{u}} + 1)n_{01}^{\mathbf{u}}n_{02}^{\mathbf{u}} \exp \frac{\hbar(\omega_1 + \omega_2 - \omega)}{T} \exp \frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{u}}{T}. \quad (20.19)$$

Первый экспоненциальный множитель в правой стороне этого выражения обращается в единицу благодаря закону сохранения энергии, второй также обращается в единицу, так как  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ , т.е. из-за сохранения квазиимпульса фононов при нормальных столкновениях. Очевидно, что при этом первая квадратная скобка в (20.19) обращается в нуль. Подобным же образом доказывается, что и вторая квадратная скобка зануляется дрейфовой функцией распределения.

Дрейфовая функция распределения (20.18) приводит к отличному от нуля потоку тепла:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \int \varepsilon(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) n_0 [\varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar\mathbf{k}\mathbf{u}] d^3\mathbf{k} / (2\pi)^3 \approx \\ &\approx \int \varepsilon(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \left[ n_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \hbar\mathbf{k}\mathbf{u} \right] \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \\ &= \int \varepsilon(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \hbar\mathbf{k} \left( -\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \mathbf{u}. \end{aligned} \quad (20.20)$$

Отсюда следует, что в отсутствие процессов переброса и столкновений фононов с границами образца в кристалле было бы возможно существование потока тепла при постоянной вдоль всего тела температуре.

Другими словами, кристалл обладал бы бесконечной теплопроводностью. Конечная теплопроводность возникает только в результате процессов переброса или столкновений фононов с границами кристаллов (напомним, что мы сейчас рассматриваем идеальные кристаллы, т.е. кристаллы без примесей и нарушений кристаллической структуры).

Полученный результат имеет простой физический смысл. Под действием градиента температуры фононы приобретают дополнительный импульс и начинают двигаться упорядоченно против градиента температуры, т.е. от горячего конца к холодному. При этом, благодаря столкновениям с другими фононами, импульс некоторого выделенного фонона изменяется с течением времени, однако полный импульс всех фононов не изменяется, т.к. в каждом акте столкновений импульс просто передается от одного фонона к другим, но из системы импульс не уходит. А это и означает, что отсутствует тепловое сопротивление.

Физическая картина теплопроводности выглядит следующим образом. Частые нормальные столкновения фононов, сохраняющие их суммарный квазиимпульс, приводят к установлению внутреннего равновесия в фононном газе, который может при этом двигаться относительно решетки с произвольной скоростью  $\mathbf{u}$ . Редкие столкновения с перебросом слабо меняют функцию распределения фононов, но именно благодаря им устанавливается определенное, пропорциональное градиенту температуры значение скорости  $\mathbf{u}$ . Этим значением, в свою очередь, определяется тепловой поток.

Математически задача решается следующим образом. Надо подставить дрейфовое решение (20.18) в уравнение (20.12). При этом в левой стороне (20.12) можно заменить функцию  $n_0^{\mathbf{u}}$  на  $n_0$ , поскольку

$\mathbf{u}$  пропорционально  $\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \rightarrow 0$  и удержание в  $n_0$  слагаемых с  $\mathbf{u}$  озна-

чало бы, что мы удерживаем члены порядка  $\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}\right)^2$ . В правой стороне

(20.12) можно опустить  $\frac{1}{\tau_s} I(n)$ , т.к.  $\tau_s \ll \tau_U$ . В результате необходимо решать уравнение

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\tau_U} I(n_0^u). \quad (20.21)$$

Правая сторона есть функция от дрейфовой скорости  $\mathbf{u}$ . Решив это уравнение, найдем  $\mathbf{u}$  как функцию градиента температуры  $\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \equiv \nabla T$ .

После этого с помощью уравнения (20.20) найдем тепловой поток  $\mathbf{q}$ , а, разделив его на градиент температуры, получим коэффициент теплопроводности. Опуская вычисления, получаем

$$\chi \sim \exp(\gamma\Theta/T), \quad (20.22)$$

т.е. при низких температурах коэффициент теплопроводности идеальных кристаллов зависит от температуры по экспоненциальному закону.

## 21. Приближение времени релаксации

Приведем другой, более простой, хотя и менее строгий, вывод выражения для коэффициента теплопроводности. Для этого рассмотрим уравнение, которое мы решали для нахождения скорости дрейфа фононного газа. Оно имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{I(n)}{\tau_U}. \quad (21.1)$$

Здесь  $\mathbf{v}(\mathbf{k})$  – скорость фононов с волновым вектором  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$ ). У функции  $n$  опущены значки  $_0$ . Если бы отсутствовал градиент температуры в образце, то фононы находились бы в равновесии и решением этого уравнения при  $\nabla T = 0$  было бы  $n = n_0(\varepsilon)$ . Так как  $I(n_0) = 0$ , то можно приближенно принять, что  $I(n) = -(n - n_0)$ . В этом случае говорят, что для интеграла столкновений использовано приближение времени релаксации. Такая замена да-

ет по порядку величины правильные результаты, если речь идет об учете столкновений, при которых импульс не сохраняется. Нормальные столкновения таким образом учитывать нельзя.

Тогда уравнение (21.1) запишется в виде

$$\frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\frac{n-n_0}{\tau}. \quad (21.2)$$

Если градиент температуры мал, то разность  $n-n_0$  также мала и, поэтому в левой стороне уравнения (21.2), можно заменить  $(\partial n / \partial T) \partial T / \partial \mathbf{r}$  на  $(\partial n_0 / \partial T) \partial T / \partial \mathbf{r}$ . Такая замена означает, что мы пренебрегаем членами порядка  $(\nabla T)^2$  по сравнению с  $(\nabla T) \rightarrow 0$ . Тогда из уравнения (21.2) сразу находим функцию распределения:

$$(n-n_0) = -\frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) \tau. \quad (21.3)$$

С помощью этого выражения легко найти тепловой поток:

$$\mathbf{q} = \int \varepsilon(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) n \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (21.4)$$

Поскольку равновесная функция  $n_0$  не дает потока тепла (в состоянии равновесия тепловой поток, очевидно, равняется нулю), то после подстановки (21.3) в (21.4) получаем

$$q_i = -\int \varepsilon(\mathbf{k}) v_i(\mathbf{k}) \frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r_j} v_j(\mathbf{k}) \tau \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (21.5)$$

Здесь по повторяющемуся индексу  $j$  предполагается суммирование ( $j = x, y, z$ ). Легко убедиться, что после интегрирования по углам здесь останется только слагаемое с  $j = i$  (напоминаем, что мы рассматриваем сейчас изотропный случай). Поэтому

$$q_i = -\int \varepsilon(\mathbf{k}) v_i^2(\mathbf{k}) \frac{\partial n_0}{\partial T} \tau \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\partial T}{\partial r_i}. \quad (21.6)$$

Заметим теперь, что  $\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  и что в изотропном случае имеют место равенства для средних по углам

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (21.7)$$

Учитывая, что  $\mathbf{q} = -\chi \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}$ , получаем из (21.6), (21.7)

$$\chi = \frac{1}{3} \int \frac{\partial n_0}{\partial T} v^2(\mathbf{k}) \varepsilon(\mathbf{k}) \tau \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (21.8)$$

При низких по сравнению с температурой Дебая температурах основной вклад в интеграл (21.8) происходит от фононов, у которых частота  $\omega = ck$ . Скорость таких фононов  $v = c$ . При этих температурах можно в первом приближении пренебрегать зависимостью времени свободного пробега  $\tau$  от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . В результате получим

$$\chi = \frac{1}{3} c^2 \tau \frac{\partial}{\partial T} \int n_0 \varepsilon(\mathbf{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (21.9)$$

Интеграл, входящий в это выражение, есть полная энергия фононного газа:

$$E = \int n_0 \varepsilon(\mathbf{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (21.10)$$

Производная от энергии  $E$  по температуре  $T$  дает теплоемкость  $\frac{\partial E}{\partial T} = C$ .

Поэтому, вводя длину свободного пробега фононов  $l = c\tau$ , получаем окончательное выражение для коэффициента теплопроводности:

$$\chi = \frac{1}{3} Ccl. \quad (21.11)$$

В случае, который мы рассматривали в предыдущем разделе,  $l$  – это длина пробега фонона между двумя столкновениями с перебросом. При этом  $l \sim e^{\gamma_{\Theta}/T}$ . Поскольку при низких температурах теплоемкость  $C \sim T^3$  и скорость звука  $c$  от температуры не зависит, то коэффициент теплопроводности  $\chi \sim T^3 e^{\gamma_{\Theta}/T}$ . Этот результат был полу-

чен в предыдущем разделе с точностью до множителя  $T^3$ . Выражение (21.11) будет часто использоваться нами в дальнейшем.

## 22. Фононная гидродинамика

Перейдем к рассмотрению случая, когда выполняются неравенства  $l_U \ll d \ll l_N$ . Выше мы говорили, что нормальные столкновения сами по себе не приводят к теплоспротивлению. Это, однако, не означает, что наличие нормальных столкновений не оказывает никакого влияния на величину коэффициента теплопроводности. Причина в том, что нормальные столкновения изменяют частоту, с которой происходят столкновения, приводящие к потере импульса. В случае  $l_U \ll d \ll l_N$  причиной теплоспротивления являются столкновения с границами кристалла, а нормальные столкновения существенно изменяют время, необходимое для того, чтобы фонон прошел путь от одной границы кристалла до другой. Прежде чем выполнить строгое вычисление, приведем качественные рассуждения, помогающие понять физическую суть вопроса.

На рисунке 22.1 схематически изображен кристалл, попереч-

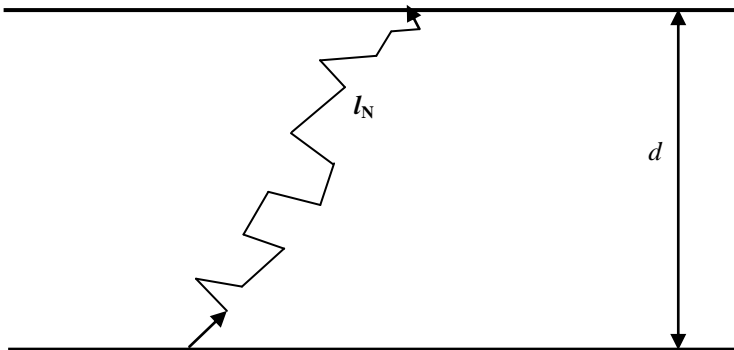


Рис. 22.1. Траектория движения фонона при  $l_N \ll d$ .

ный размер которого равен  $d$ , и траектория движения некоторого выделенного фонона, движущегося от одной границы кристалла к другой. Фонон движется по ломаной линии, поскольку он испытывает частые нормальные столкновения, которые все время изменяют направление его движения. Характерная длина шага фонона порядка длины свободного пробега  $l_N$ . В выражение для коэффициента теплопроводности  $\chi$  входит эффективная длина свободного пробега  $l_{\text{эфф}} = c\tau_{\text{эфф}}$  ( $c$  – скорость звука). Здесь  $\tau_{\text{эфф}}$  – время, за которое фонон пройдет путь от одной границы кристалла до другой. Это связано с тем, что в течение всего этого времени под действием градиента температуры скорость фонона приобретает упорядоченную составляющую. В результате средняя скорость фонона становится отличной от нуля и именно она определяет величину коэффициента теплопроводности. Очевидно, что время движения фонона от одной границы кристалла к другой равняется  $\tau_N$ , умноженному на число шагов, за которое фонон дойдет от одной границы до другой. Найдем это число шагов.

Пусть  $\mathbf{r}_n$  – координата фонона на  $n$ -м шаге. Тогда координата фонона на  $n+1$  шаге равна  $\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \mathbf{l}_N$ . Очевидно, что

$$\mathbf{r}_{n+1}^2 = \mathbf{r}_n^2 + 2\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{l}_N + \mathbf{l}_N^2. \quad (22.1)$$

Усредним выражение (22.1) по различным траекториям движения фонона. Поскольку после столкновения фонона в точке  $\mathbf{r}_n$  шаг длиной  $\mathbf{l}_N$  может быть сделан в произвольном направлении, то среднее  $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{l}_N \rangle = 0$ , так как угол между векторами  $\mathbf{r}_n$  и  $\mathbf{l}_N$  – случайный. Таким образом, после усреднения по разным траекториям мы получим

$$\langle \mathbf{r}_{n+1}^2 \rangle = \langle \mathbf{r}_n^2 \rangle + \mathbf{l}_N^2 = \langle \mathbf{r}_{n-1}^2 \rangle + \mathbf{l}_N^2 + \mathbf{l}_N^2 = \dots = \langle \mathbf{r}_0^2 \rangle + n\mathbf{l}_N^2. \quad (22.2)$$

Нас интересует, сколько шагов нужно сделать, чтобы средний квадрат смещения фонона равнялся  $d^2$ . Если  $\langle \mathbf{r}_0^2 \rangle = 0$ , а  $\langle \mathbf{r}_n^2 \rangle = d^2$ , то это означает, что за  $n$  шагов фонон прошел от одной границы до другой. Из (22.2) следует, что это число шагов

$$n = \frac{d^2}{l_N^2}. \quad (22.3)$$

Поэтому эффективная длина свободного пробега, входящая в выражение для коэффициента теплопроводности,

$$l_{\text{эфф}} = \tau_{\text{эфф}} = \tau_N \frac{d^2}{l_N^2} = l_N \frac{d^2}{l_N^2} = \frac{d^2}{l_N}. \quad (22.4)$$

В результате в случае гидродинамического механизма теплопроводности коэффициент теплопроводности

$$\chi \approx \frac{1}{3} Cc \frac{d^2}{l_N}. \quad (22.5)$$

Для количественного описания рассматриваемого механизма теплопроводности естественно воспользоваться гидродинамическим подходом. Дело в том, что нормальные столкновения приводят к внутреннему равновесию в каждом элементе объема (большом по сравнению с  $l_N^3$ ), который может как целое двигаться с произвольной скоростью  $\mathbf{u}$ . Скорость упорядоченного движения как функция координат  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  должна удовлетворять гидродинамическому уравнению типа уравнения Навье – Стокса. Это уравнение можно получить, исходя из кинетического уравнения, аналогично тому, как это делается для обычных газов. В интересующем нас случае кинетическое уравнение для функции распределения фононов  $n(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  удобно записать в виде

$$\mathbf{v} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} + (\mathbf{v} \cdot \nabla T) \frac{\partial n_0}{\partial T} = I_N(n) + I_U(n). \quad (22.6)$$

Первый член в правой части описывает  $N$ -процессы, второй – столкновения, сопровождаемые потерей импульса,  $n_0(\varepsilon)$  – функция Бозе – Эйнштейна.

Для приближенного решения этого уравнения можно воспользоваться тем, что член  $I_N(n)$  велик по сравнению с  $\mathbf{v} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}}$  и  $I_U(n)$ . Фактически решение будет представлено в виде разложения в ряд по ма-

лым параметрам  $l_N/d$  и  $l_N/l_U$ . Метод последовательных приближений приводит к системе уравнений:

$$I_N(n^{(0)}) = 0, \quad (22.7)$$

$$\mathbf{v} \frac{\partial n^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = I_N(n^{(1)}), \quad (22.8)$$

$$\mathbf{v} \frac{\partial n^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} + (\mathbf{v} \cdot \nabla T) \frac{\partial n_0}{\partial T} - I_U(n^{(0)}) = I_N(n^{(2)}). \quad (22.9)$$

Из уравнения (22.7) следует, что  $n^{(0)} = n_0(\varepsilon - \mathbf{p}\mathbf{u})$ . Уравнение (22.8) теперь приобретает вид

$$-v_i p_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} n'_0(\varepsilon) = I_N(n^{(1)}). \quad (22.10)$$

Это уравнение в общем случае не удастся решить, но в области низких температур ( $T \ll \Theta$ ) существенны только фононы с энергией  $\varepsilon(p) = cp$ . Можно показать, что при этом

$$n^{(1)} = A n_i n_k \psi \left( \frac{\varepsilon}{T} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_k}. \quad (22.11)$$

Здесь  $n_i = \frac{P_i}{p}$ , функция безразмерных переменных  $\psi(\varepsilon/T)$  удовлетворяет уравнению, не содержащему малых параметров. Константа  $A$  зависит от температуры.

Умножим далее уравнение (22.9) на  $\mathbf{p}$  и проинтегрируем. Поскольку при нормальных столкновениях импульс  $\mathbf{p}$  сохраняется, то интеграл от правой части тождественно равен нулю. В результате возникает искомое уравнение для  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ :

$$\alpha \nabla T = v \Delta \mathbf{u} - \frac{\mathbf{u}}{\tau_U}. \quad (22.12)$$

Здесь

$$\alpha \approx \beta T^{-1} \int p |\mathbf{v}| \varepsilon n'_0(\varepsilon) d\mathbf{p}, \quad \nu = c l_N \approx \beta A \int p |\mathbf{v}| \psi d\mathbf{p},$$

$$\frac{\mathbf{u}}{\tau_U} \approx \beta \int \mathbf{p} l_U(\mathbf{u}) n'_0(\varepsilon) d\mathbf{p}, \quad \beta^{-1} = \int p^2 n'_0(\varepsilon) d\mathbf{p}. \quad (22.13)$$

По аналогии с обычным газом вязкость  $\nu$  записана в виде произведения скорости фононов  $c$  на длину свободного пробега  $l_N$ . К этому уравнению следует добавить граничное условие  $\mathbf{u} = 0$  на границах образца, что соответствует диффузному рассеянию фононов на границе.

Плотность потока тепла

$$\mathbf{q} = \int \mathbf{v} \varepsilon n_0(\varepsilon - \mathbf{p} \cdot \mathbf{u}) \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \approx -\frac{1}{3(2\pi\hbar)^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}) \varepsilon n'_0(\varepsilon) d\mathbf{p} \quad (22.14)$$

зависит от координат, и для нахождения коэффициента теплопроводности  $\chi$  вектор  $\mathbf{q}$  следует усреднить по поперечному сечению образца. Вводя коэффициент теплопроводности  $\chi$  с помощью соотношения  $\int \mathbf{q} dS / S = -\chi \nabla T$ , легко найти выражение для  $\chi$  в двух простейших случаях – пластины и кругового цилиндра. Записав  $\chi$  в виде

$$\chi = \frac{1}{3} C c l_{\text{эфф}}, \quad \text{получаем для пластины}$$

$$l_{\text{эфф}} = l_U (1 - \text{th } z / z) \quad (22.15)$$

и для цилиндра

$$l_{\text{эфф}} = l_U \left[ 1 - \frac{I_1(z)}{z I_0(z)} \right]. \quad (22.16)$$

Здесь  $l_U = \tau_U c$ ,  $z = \frac{d}{2\sqrt{l_U l_N}}$ ,  $I_1$  и  $I_0$  – функции Бесселя от мнимого аргумента,  $d$  – толщина пластины или диаметр цилиндра соответственно.

В предельных случаях обе формулы с точностью до несущественного численного множителя приводят к одним и тем же результа-

там: при  $z \ll 1$  имеем  $l_{\text{эфф}} = l_U$ , а при  $z \gg 1$  имеем  $l_{\text{эфф}} = l_U z^2 \approx \frac{d^2}{l_N}$ . Последний результат совпадает с результатом, полученным для  $l_{\text{эфф}}$ , исходя из простых физических соображений.

### 23. Теплопроводность тонких пленок

В этом разделе мы рассмотрим задачу о теплопроводности в случае, когда выполняются неравенства

$$l_U \ll l_N \ll d, \quad (23.1)$$

где  $d$  – толщина диэлектрика.

Так как  $d$  – самая малая длина в задаче, то такая ситуация реализуется в тонких диэлектрических пленках. Отметим, что в физике пленку считают тонкой, если ее толщина много меньше некоторой характерной длины в задаче. По сравнению с одной длиной пленка может быть уже очень тонкой, а по сравнению с другой – нет. Например, тонкие пленки, у которых  $d \ll l_N$ , могут быть вполне макроскопическими, то есть их толщина будет много больше межатомного расстояния.

На рис. 23.1 изображена диэлектрическая пленка, толщина которой  $d$  много меньше длины  $l_N$ . Траектории 1, 2 показывают, какой путь пройдут фононы, движущиеся под разными углами, прежде, чем

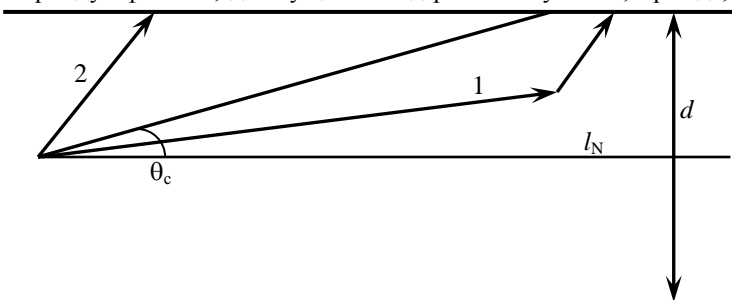


Рис. 23.1. Траектории фонона в тонкой диэлектрической пленке

они столкнутся с поверхностью. Обозначим через  $\theta_c$  угол, для которого  $\sin \theta_c = \frac{d}{l_N} \ll 1$ . Нас интересует, какой путь пройдет фонон прежде, чем он испытает столкновение, при котором потеряет импульс упорядоченного движения, сообщаемый ему градиентом температуры. При выполнении неравенств (23.1) фонон теряет импульс упорядоченного движения при столкновениях с поверхностью. Поэтому следует найти путь, который проходят фононы до столкновения с поверхностью. Из рисунка ясно, что фононы, движущиеся под углами  $\theta < \theta_c$  (траектории 1), прежде чем столкнутся с поверхностью, испытают нормальное столкновение в объеме. После нормального столкновения они с подавляющей вероятностью пройдут до столкновения с поверхностью путь порядка  $d$ . Поэтому для таких фононов длина свободного пробега  $l \sim l_N$ . Для фононов, движущихся под углами  $\theta > \theta_c$  (траектории 2), столкновение с поверхностью произойдет раньше нормального столкновения в объеме. Для таких фононов длина свободного пробега равна  $d / \sin \theta$ . В коэффициент теплопроводности входит эффективная длина свободного пробега, которая получается интегрированием длины свободного пробега по всем углам  $\theta$ . Таким образом, эффективная длина свободного пробега

$$l_{\text{эфф}} \approx \int_0^{\theta_c} l_N d\theta + \int_{\theta_c}^{\pi/2} \frac{d}{\sin \theta} d\theta = l_N \theta_c + d \ln \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \Big|_{\theta_c}^{\pi/2} = l_N \frac{d}{l_N} + d \ln \frac{l_N}{d} \approx d \ln \frac{l_N}{d}. \quad (23.2)$$

В результате для тонких пленок при выполнении неравенств (23.1) коэффициент теплопроводности равен

$$\chi \approx \frac{1}{3} C c d \ln \frac{l_N}{d}. \quad (23.3)$$

Перейдем к более строгому рассмотрению этой задачи. Чтобы найти коэффициент теплопроводности, надо знать функцию распределения фононов  $n$ . Если выбрать ось  $z$  перпендикулярно поверхности пленки, а ось  $x$  – вдоль градиента температуры, то кинетическое урав-

нение для функции распределения  $n = n_0 + g$  (где  $n_0$  – равновесная при данной температуре функция распределения, а  $g(\mathbf{p}, z)$  – малая неравновесная добавка) будет иметь вид

$$v_z \frac{\partial g}{\partial z} + v_x \frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = I(g). \quad (23.4)$$

Уравнение (23.4) является сложным интегро-дифференциальным уравнением и в общем случае не может быть решено. Однако процессы переноса в тонких пленках определяются в основном так называемыми «скользящими» квазичастицами, летящими почти параллельно поверхности. При этом  $g$  является «острой» функцией угла  $\theta$ , и может быть введено время релаксации

$$I(g) = -\frac{g}{\tau_N}. \quad (23.5)$$

После такой замены уравнение (23.4) приобретает простой вид:

$$v_z \frac{\partial g}{\partial z} + \frac{g}{\tau} = -v_x \frac{\partial n_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (23.6)$$

Полученное дифференциальное уравнение для функции распределения  $g$  следует дополнить граничными условиями. Их легко получить, если учесть, что все упорядоченное движение, которое фонон приобретает под действием градиента температуры, на границе кристалла уничтожается. Поэтому фонон, летящий от границы вглубь кристалла, должен иметь равновесную функцию распределения:

$$\begin{aligned} n(z = +d, v_z < 0) = n_0 &\Rightarrow g(z = d, v_z < 0) = 0, \\ n(z = -d, v_z > 0) = n_0 &\Rightarrow g(z = -d, v_z > 0) = 0. \end{aligned} \quad (23.7)$$

Мы считаем, что толщина пленки равняется  $2d$ .

Учитывая, что тепловой поток

$$q_x = \frac{3}{(2\pi\hbar)^3} \int \epsilon v_x g d^3 p, \quad (23.8)$$

получим в результате решения уравнения (23.6) с граничными условиями (23.7) и последующего усреднения теплового потока  $q_x$  по  $z$ :

$$\chi = \frac{1}{3} C c l_{\text{эфф}}, \quad (23.9)$$

где теплоемкость

$$C = \frac{12}{5} \pi^4 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (23.10)$$

а эффективная длина свободного пробега

$$l_{\text{эфф}} = \frac{3}{2} d \ln \frac{l_N}{2d}. \quad (23.11)$$

Этот результат совпадает с результатом, полученным выше из простых физических соображений.

Как качественные рассуждения, так и точный расчет, опирались на представления, что отражения фонона от микроскопических неоднородностей поверхности кристалла происходит беспорядочным образом (как говорят диффузно). Такое рассмотрение является оправданным, когда средняя длина волны  $\lambda_T$  характерных, т.е. тепловых фононов, значительно меньше характерного размера шероховатости  $\eta$ . Однако  $\lambda_T \approx \hbar c / T$ , и поэтому с понижением температуры поверхность кристалла будет становиться для фононов все более гладкой. В результате  $l_{\text{эфф}}$  будет возрастать с понижением температуры. Учет этого обстоятельства может существенно изменить температурный ход коэффициента теплопроводности.

## Список литературы

1. Косевич А. М. Теория кристаллической решетки / А. М. Косевич. – Х. : Вища школа, 1988.
2. Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки / А. М. Косевич. – М. : Наука, 1972.
3. Займан Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. – М. : Мир, 1966.
4. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1978.
6. Ландау Л. Д. Квантовая механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Физматгиз, 1963.
7. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Наука, 1964.
8. Хуанг К. Статистическая механика / К. Хуанг. – М. : Мир, 1966.
9. Гуржи Р. Н. Гидродинамические эффекты в твердых телах при низких температурах / Р.Н. Гуржи. // УФН. – 1968. – Т. 94. – С. 689.
10. Гуржи Р. Н. К теории теплопроводности тонких диэлектрических образцов / Р.Н. Гуржи, С.И. Шевченко. // ЖЭТФ. – 1967. – Т. 52. – С. 814.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Простые и сложные кристаллические решетки	4
2. Периодические функции	7
3. Обратная решетка	9
4. Колебания простой решетки	13
5. Линейная цепочка	16
6. Поляризация колебаний. Закон дисперсии простой решетки в общем случае	19
7. Колебания сложной решетки. Линейная цепочка	25
8. Колебания сложной решетки. Общий случай	30
9. Квантовомеханическое описание	32
10. Энергия нормальных мод	38
11. Гармонический осциллятор	41
12. Представление чисел заполнения	46
13. Термодинамическое среднее	50
14. Теплоемкость кристаллической решетки	53
15. Механизм плавления Березинского – Костерлица – Таулесса	61
16. Критерий плавления Линдемана	64
17. Ангармонизм колебаний кристалла и взаимодействие фононов	70
18. Кинетическое уравнение	74
19. Частоты столкновений фононов при низких температурах	78
20. Теплопроводность диэлектриков	82
21. Приближение времени релаксации	89
22. Фононная гидродинамика	92
23. Теплопроводность тонких пленок	97
Список литературы	101

Навчальне видання

ШЕВЧЕНКО Сергій Іванович

## **Фізика твердого тіла**

Навчальний посібник  
для студентів фізичних та фізико-технічних спеціальностей  
вищих навчальних закладів

### **Ч. 1. Теорія кристалічної ґратки**

Російською мовою

Роботу до видання рекомендував проф. О. П. Сук

В авторській редакції

План 2012 р., поз. 61/\_\_\_\_\_

Підписано до друку \_\_\_\_\_. Формат 60×84 1/16. Папір друк. № 2.  
Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 10,5.  
Тираж 50 прим. Зам. № \_\_\_\_\_. Ціна договірна.

---

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009.

---

Друкарня НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Для заметок