

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И
АВТОМАТИКИ

А.И.Морозов

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
Кристаллическая структура. Фононы

Учебное пособие

Москва 2014

Автор: А.И. Морозов

Редактор А.А. Берзин

В учебном пособии «Физика твердого тела. Кристаллическая структура. Фононы» представлены лекционные материалы, соответствующие первой половине двухсеместрового курса "Физика конденсированного состояния". Цель изучения этой дисциплины - дать студентам правильное понимание основ физики конденсированного состояния и физической кинетики, их математического аппарата и показать на простейших примерах способы их применения.

Учебное пособие соответствует требованиям Федерального государственного стандарта по этим направлениям и рабочим программам по дисциплине «Физика конденсированного состояния». Пособие состоит из 12 глав, 3 приложений, списка рекомендованной литературы. Объем пособия 171 страница.

Предназначено для бакалавров направлений подготовки 210100.62 «Электроника и наноэлектроника» и 222900.62 «Нанотехнологии и микросистемная техника», изучающих дисциплину «Физика конденсированного состояния».

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматики

Рецензенты: А.Б. Грановский,
В.Г. Жотиков

© МГТУ МИРЭА, 2014

Введение для студентов

Уважаемый коллега! Приступая к изучению основ физики твердого тела, Вы находитесь в начале сложного и нелегкого пути. Это не самая простая дисциплина, требующая постоянных и целенаправленных усилий для ее постижения. Вместе с тем, это один из самых интересных разделов физики, которым занимается большинство посвятивших себя этой науке, что связано с её обширнейшими применениями.

Без знания физики твердого тела невозможно понять принцип действия приборов твердотельной электроники, тем более, не может быть и речи о создании новых приборов и устройств.

Изучить тонкости всех разделов физики твердого тела – это задача, на решение которой может уйти вся жизнь, но знание основ этой науки – необходимо для специалиста в области твердотельной электроники, микро- и наноэлектроники. Поэтому хочу пожелать Вам успехов и терпения при достижении этой цели.

1. Кристаллическая решетка

1.1. Жидкие, твердые, газообразные

Рассмотрим характер движения атомов и молекул в различных фазовых состояниях вещества. Проще всего его описать в случае газообразного состояния. В отсутствие внешних полей в первом приближении молекулы вещества двигаются по инерции, то есть их центр тяжести перемещается прямолинейно и равномерно между столкновениями с другими молекулами. Столкновения происходят достаточно редко, а именно, время свободного пробега молекулы между столкновениями намного превосходит длительность самого процесса столкновения. Если увеличивать температуру газа, то молекулы сначала диссоциируют на атомы, а потом, при более высокой температуре, произойдет ионизация атомов: часть электронов оторвется от них и образуется плазма – газ электронов и ионов. Однако характер движения частиц, составляющих газ, не изменится.

В другом фазовом состоянии – состоянии кристаллического твердого тела, - характер движения атомов или молекул совсем другой. Рассмотрим случай идеального кристалла (не содержащего никаких добавок и искажений). В твердом теле характерный масштаб длины – межатомное расстояние, составляющее несколько ангстрем (для определенности 3 \AA). На фоне такого масштаба ядро атома, имеющее размеры на 5 порядков меньшие, можно считать материальной точкой, в которой, как мы знаем,

сосредоточена основная масса атома. Поэтому, в дальнейшем, говоря о координатах атома, мы будем иметь в виду координаты его ядра.

В кристалле атомы (молекулы) образуют идеальную кристаллическую решетку, то есть имеет место так называемый дальний порядок. Что это значит? Это значит, что, задав положения равновесия некоторого ограниченного количества атомов (молекул), можно предсказать положение равновесия сколь угодно далекого атома.

Это легко понять на примере листа клетчатой бумаги, размеры которого мы мысленно продлим до бесконечности. Задав положение четырех вершин одного квадрата (клеточки), мы в случае идеальной сетки можем предсказать положения всех других точек пересечения линий квадратной сетки.

Наглядным трехмерным аналогом такой решетки может служить бесконечно большая кладка из одинаковых кубиков (например, детских). Задав координаты вершин одного кубика, мы можем предсказать положение в пространстве вершин всех остальных кубиков.

Итак, мы договорились о положениях равновесия атомов. А каков характер их движения? Атомы кристалла совершают малые колебания вблизи своих положений равновесия. Термин «малые» означает, что амплитуда этих колебаний u намного меньше расстояния d между соседними атомами. Именно наличие дальнего порядка и малого параметра u/d позволяет успешно описывать состояния кристаллической решетки твердого тела.

А что же происходит в жидкостях, которые занимают промежуточное положение между газами и кристаллическими твердыми телами? В них, так же как и в газах, отсутствует дальний порядок, но, в отличие от газов, они обладают ближним порядком. Что это значит? Это означает, что, зная положение равновесия нескольких атомов или молекул, можно с большой долей вероятности предсказать расположение ближайших к ним атомов или молекул (то есть среднеквадратичная погрешность в прогнозе много меньше d). Однако с увеличением расстояния качество прогноза падает, и про удаленные атомы мы не можем сказать ничего определенного (среднеквадратичная погрешность становится порядка d).

Характер движения атомов и молекул в жидкостях таков: они совершают малые колебания вблизи своих положений равновесия, а затем происходит прыжок в новое положение равновесия, удаленное от прежнего на расстояние порядка межатомного. После этого процесс повторяется. В результате положение равновесия атома совершает случайное блуждание по объему вещества. Характерное время между последовательными прыжками t_{np} намного превосходит период малых

колебаний $T \sim 10^{-13}$ с и сильно зависит от вязкости жидкости (например, для воды при комнатной температуре $t_{np} \sim 10^{-5}$ с).

Аморфные твердые тела (например, стекло) представляют собой как бы очень вязкие жидкости: они не обладают дальним и обладают ближним порядком, характер движения атомов или молекул в них аналогичен жидкостям, но времена t_{np} превосходят таковые для обычных жидкостей на много порядков. Стекло тоже течет под действием силы тяжести. Если промерить толщину стекла в верхней и нижней части средневекового витража, то полученные значения будут отличаться. За столетия какая-то часть вещества опустилась вниз. Но этот процесс в аморфных веществах сильно замедлен.

Отсутствие дальнего порядка затрудняет теоретическое описание жидкостей и аморфных твердых тел. Их последовательное микроскопическое описание до сих пор отсутствует, хотя, например, аморфный кремний находит широкое применение в электронике. Поэтому тот курс, который мы начинаем изучать, правильнее назвать «Физика кристаллических твердых тел», хотя вопросы влияния беспорядка (нарушений дальнего порядка) нами также будут затрагиваться.

Промежуточное положение между жидкостями и кристаллическими твердыми телами занимают так называемые жидкие кристаллы. Они состоят из вытянутых эллипсоидальных молекул. Положение длинной оси этих эллипсоидов можно характеризовать единичным вектором $\vec{n}(\vec{r})$ (\vec{r} - радиус вектор центра масс молекулы), который называют директором. Отметим, что состояния с директорами $\vec{n}(\vec{r})$ и $-\vec{n}(\vec{r})$ эквивалентны друг другу.

В нематических жидких кристаллах, как и в других жидкостях, отсутствует дальний порядок в расположении центров масс молекул, однако в них присутствует дальний ориентационный порядок (рис.1.1а): среднее по времени направление директора каждой молекулы является постоянной по объему жидкого кристалла величиной

$$\langle \vec{n}(\vec{r}) \rangle_t = \vec{n}_0 = const .$$

Таким образом, зная направление $\langle \vec{n}(\vec{r}) \rangle_t$ в какой-либо области жидкого кристалла, можно предсказать его направление в сколь угодно удаленной точке.

Дальний ориентационный порядок существует и в случае, если $\langle \vec{n}(\vec{r}) \rangle_t$ является заданной функцией координат, а не обязательно константой. Если направление $\langle \vec{n}(\vec{r}) \rangle_t$ зависит только от одной координаты (для определенности z), то мы имеем дело с холестерическим

жидким кристаллом, в котором направление $\langle \vec{n}(\vec{r}) \rangle_t$ неизменно в плоскостях, перпендикулярных оси z . По мере изменения координаты z происходит поворот директора так, что конец вектора $\langle \vec{n}(\vec{r}) \rangle_t$ описывает спираль вокруг оси z .

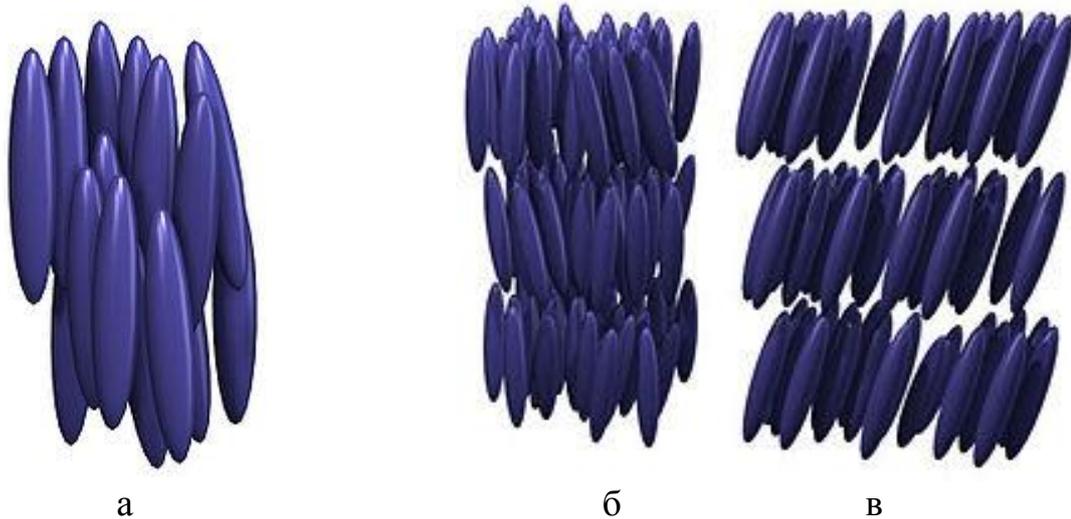


Рис.1.1. Схематическое изображение нематического (а) и сметического (б, в) жидких кристаллов с перпендикулярным слою (б) и наклонным (в) направлением директора.

В сметических жидких кристаллах к ориентационному дальнему порядку добавляется дальний порядок в расположении центров масс молекул, но только по одной координате (для определенности z). Молекулы образуют одномерный кристалл: положения равновесия их центров масс расположены строго периодически по оси z , то есть молекулы образуют слои (рис.1.1б). В плоскости же слоя имеет место только ближний порядок в расположении центров масс молекул, как и положено в жидкостях.

Ориентация директора $\langle \vec{n}(\vec{r}) \rangle_t = \vec{n}_0$ может быть как перпендикулярна плоскости слоя, так и образовывать с нормалью к нему произвольный и изменяющийся при изменении температуры или внешнем воздействии угол (рис.1.1в).

Многочисленные применения жидких кристаллов связаны с изменением их оптических характеристик, вызванных поворотом директора при изменении температуры, приложении электрического поля и других внешних воздействиях.

1.2. Трансляции, элементарная ячейка

Далее в этой главе мы отвлечемся от малых колебаний атомов и, говоря об их положениях, будем иметь в виду положения равновесия. Представим себе безграничный идеальный кристалл, в котором все атомы замерли в своих положениях равновесия. Такой кристалл обладает периодичностью, для описания которой введем ряд понятий.

- Элементарная (примитивная) ячейка – это наименьшая часть кристалла, продолжая которую периодически, мы получаем весь безграничный кристалл. Выбор элементарной ячейки является неоднозначным, но ее объем в трехмерном пространстве (площадь в двумерном и длина в одномерном) неизменен при любом выборе. Это легко продемонстрировать на примере квадратной решетки (клетчатой бумаги) (рис.1.2).

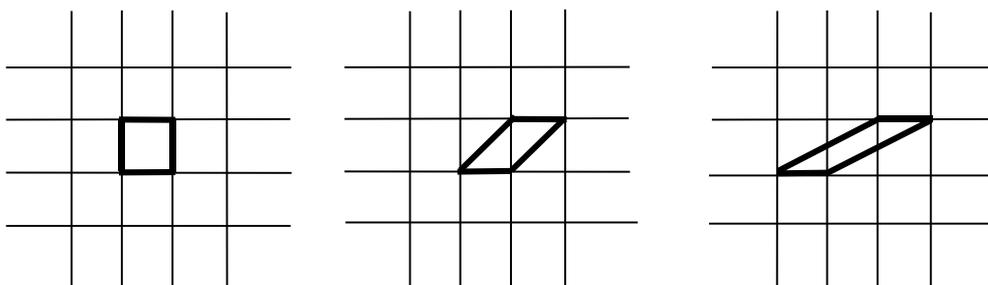


Рис.1.2. Различный выбор ячейки для квадратной решетки.

- Эквивалентные точки кристалла – это такие точки, из которых открывается одинаковый вид на окружающий безграничный идеальный кристалл.

В ограниченном кристалле нет эквивалентных точек: любая из двух точек расположена ближе к одной из границ кристалла. В кристалле с дефектами – нарушениями дальнего порядка, ситуация аналогична: положения двух точек относительно дефекта различаются, и вид из них на окружающий кристалл разный.

- Вектор трансляции – это вектор, соединяющий две эквивалентные точки кристалла.
- Операция трансляции (трансляция) – параллельный перенос кристалла на вектор трансляции.

Поскольку в результате такой операции мы попадаем в эквивалентную точку, то все физические характеристики должны остаться неизменными. Эту неизменность (инвариантность) физических свойств

кристалла по отношению к операциям трансляции формулируют кратко так: «кристалл обладает трансляционной инвариантностью».

Поскольку в бесконечном кристалле бесчисленное множество эквивалентных точек (в каждой элементарной ячейке – одна), в нем существует бесчисленное множество векторов трансляции. Их можно выразить через 3 примитивных (элементарных) вектора трансляции. Число примитивных векторов трансляции равно размерности пространства. Дадим их определение:

- Если любой вектор трансляции кристаллической решетки \vec{T} представим в виде

$$\vec{T} = h\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3, \quad (1.1)$$

где h , l и m - целые числа ($h, l, m \in Z$, Z - множество целых чисел), то \vec{a}_1 , \vec{a}_2 и \vec{a}_3 - примитивные векторы трансляции данной кристаллической решетки. Выбор примитивных векторов трансляции неоднозначен, как и выбор элементарной ячейки (рис.1.3).

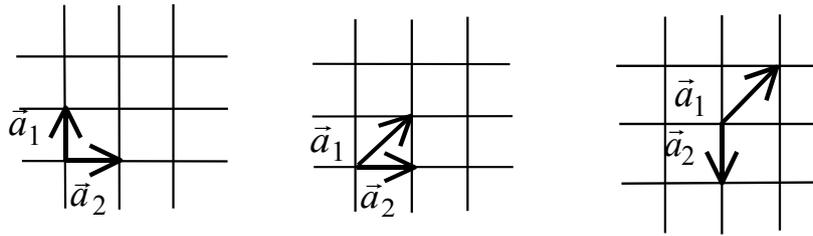


Рис.1.3. Неоднозначный выбор примитивных векторов трансляции для квадратной решетки.

Однако при любом выборе примитивных векторов трансляции неизменным должен оставаться модуль их смешанного произведения, определяющий объем элементарной ячейки $V_{яч}$, имеющей форму параллелепипеда, задаваемого этими векторами (рис.1.4)

$$V_{яч} = |(\vec{a}_1, [\vec{a}_2, \vec{a}_3])|, \quad (1.2)$$

где круглые скобки обозначают скалярное произведение векторов, а квадратные – векторное. Модуль смешанного произведения мы взяли потому, что оно положительно в случае, если тройка векторов \vec{a}_1 , \vec{a}_2 и \vec{a}_3 - правая, и отрицательно, если левая.

Легко убедиться, что если мы выберем примитивные векторы трансляции неверно, например, возьмем \vec{a}_1 в два раза больше, чем

необходимо, то из данной точки мы попадем не во все эквивалентные ей точки, часть их останется недоступными при использовании векторов трансляции, задаваемых формулой (1.1).

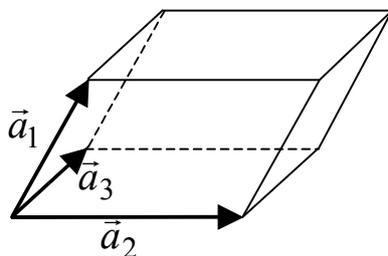


Рис.1.4. Элементарная ячейка.

- Решетка Бравэ – это решетка, образованная множеством эквивалентных точек кристалла, которые являются узлами решетки Бравэ. Вектор трансляции соединяет два узла решетки Бравэ. Для наглядности ближайшие узлы можно соединить друг с другом, чтобы увидеть решетку в привычном значении этого слова.
- Базисом кристаллической решетки называют совокупность атомов или молекул, находящихся в элементарной ячейке кристалла, другими словами, материальное наполнение этой элементарной ячейки.

Часто говорят, что кристалл – это решетка Бравэ плюс базис. Это высказывание надо понимать в том смысле, что, имея содержимое элементарной ячейки и периодически продолжая его путем параллельного переноса на все векторы трансляции, которые задаются решеткой Бравэ, мы получим весь бесконечный кристалл.

1.3. Кристаллические системы и типы решеток Бравэ

При огромном многообразии кристаллических твердых тел существует всего 14 решеток Бравэ. Каждая решетка Бравэ характеризуется шестью параметрами: длинами векторов трансляции, не всегда примитивных, (их обозначают a , b и c) и углами α , β и γ , которые они образуют друг с другом (рис.1.5).

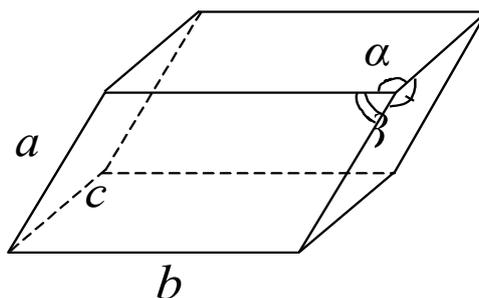


Рис.1.5. Параметры элементарной ячейки.

В трехмерном пространстве 3 вектора трансляции задаются 9 скалярными параметрами – координатами. А мы использовали только 6. Не потеряли ли мы существенную информацию? Оказывается, нет. Три оставшихся параметра задают положение решетки Бравэ в пространстве, то есть, эквивалентны трем углам Эйлера, которые описывают повороты твердого тела.

Таблица 1.1.

Виды решетки Бравэ

| № п/п | Название | Число Решеток | Символы | Параметры |
|-------|--------------------------------|---------------|---------------|---|
| 1. | Триклинная | 1 | П | $a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| 2 | Моноклинная | 2 | П, ОЦ | $a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ |
| 3 | Ромбическая (орторомбическая) | 4 | П, БЦ, ОЦ, ГЦ | $a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 4 | Тетрагональная | 2 | П, ОЦ | $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 5 | Кубическая | 3 | П, ОЦ, ГЦ | $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 6 | Тригональная (ромбоэдрическая) | 1 | Р | $a = b = c,$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |
| 7 | Гексагональная | 1 | П | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$ |

Отметим те признаки, по которым можно отличить одну решетку от другой. Это равенство каких-либо из трех длин a , b и c или наличие прямых углов среди α , β и γ , приводящее к появлению новых элементов симметрии, обсуждению которых будет посвящен следующий параграф.

Рассмотрим подробнее приведенные в таблице типы решеток.

Триклинная решетка Бравэ является самой несимметричной: ее элементарная ячейка представляет собой параллелепипед с разными, вообще говоря, длинами сторон и произвольными непрямыми углами (рис.1.6).

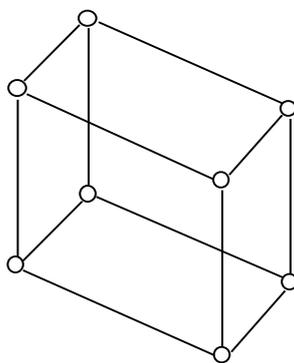


Рис.1.6. Элементарная ячейка триклинной решетки Бравэ.

Узлы примитивной (П) решетки Бравэ расположены только в вершинах параллелепипеда. На элементарную ячейку, как мы знаем, приходится один узел решетки Бравэ. Выполнено ли это условие в данном случае? Чтобы понять это, представим узел не в виде точки, а в виде шарика с центром в прежней точке. Внутри параллелепипеда попадает не весь объем шарика, а только его часть. Если сложить доли объемов шаров, попавшие внутрь параллелепипеда, то получим единицу, то есть, действительно, нарисованный параллелепипед представляет собой элементарную ячейку.

В каждой последующей решетке (за исключением последних двух) появляется новое «достоинство»: либо равенство сторон, либо прямой угол.

В моноклинной решетке два угла из трех прямые, её ячейка представляет собой прямую призму, в основании которой находится параллелограмм (рис.1.7а). В случае примитивной решетки Бравэ эта прямая призма является элементарной ячейкой.

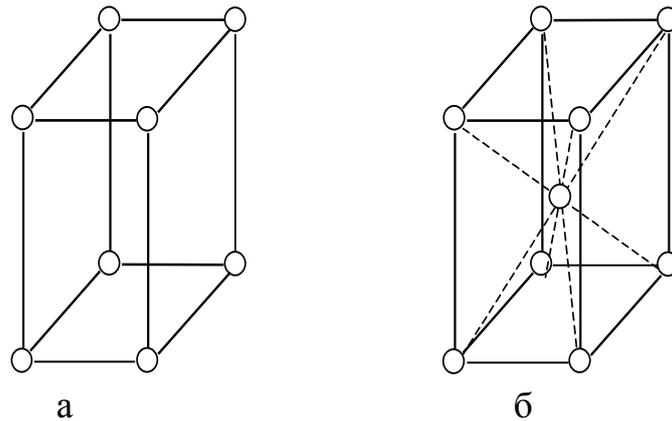


Рис.1.7. Элементарная ячейка примитивной (а) и объемноцентрированной (б) моноклинной решетки Бравэ.

В объемноцентрированной (ОЦ) решетке Бравэ еще один узел находится в центре параллелепипеда – в точке пересечения главных диагоналей (рис.1.7б). При этом на параллелепипед (в данном случае – на прямую призму) приходится два узла решетки Бравэ, и его объем вдвое превосходит объем элементарной ячейки. Мы рассмотрим процедуру построения последней позже.

В ромбических (иногда используют термин орторомбических) решетках Бравэ все углы прямые, но все стороны получившегося прямоугольного параллелепипеда разные (кирпич). С примитивной и объемноцентрированной решетками мы уже познакомились (рис.1.8а,б).

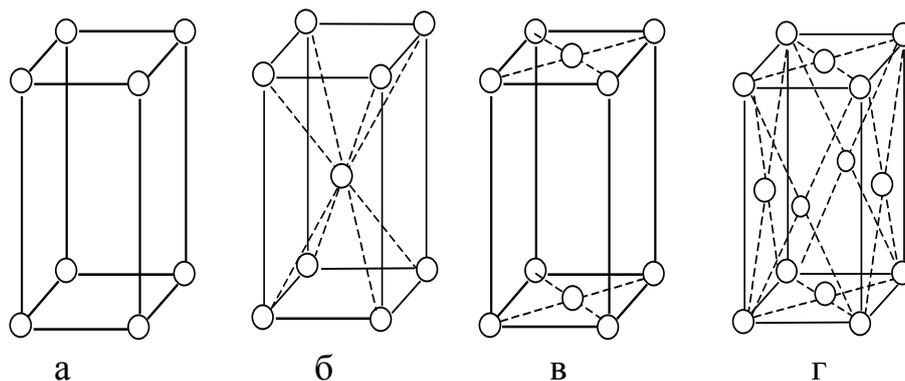


Рис.1.8. Элементарная ячейка примитивной (а), объемноцентрированной (б), базоцентрированной (в) и гранецентрированной (г) ромбической решетки Бравэ.

Базоцентрированная (БЦ) решетка содержит по сравнению с примитивной два дополнительных узла в центрах двух противоположных граней (рис.1.8в). От каждого узла попадает внутрь половина (вспомним шарик). В итоге на прямоугольный параллелепипед приходится 2 узла

решетки Бравэ, объем элементарной ячейки, следовательно, вдвое меньше объема параллелепипеда и равен $abc/2$.

В случае гранецентрированной (ГЦ) решетки Бравэ дополнительные по отношению к примитивной решетке узлы располагаются в центрах всех шести граней (рис.1.8г). В итоге, на параллелепипед приходится четыре узла решетки Бравэ, а объем элементарной ячейки равен $abc/4$.

У любопытного читателя должен возникнуть вопрос: «Почему ромбических решеток четыре, а триклинная – только одна? Разве нельзя сделать, например, триклинную объемоцентрированную решетку?» Сделать, конечно, можно. Но, выбрав новую, действительно элементарную ячейку, мы получим из объемоцентрированной примитивную триклинную решетку Бравэ. А раз они эквивалентны, то зачем вводить новый тип?

«А почему нельзя проделать то же самое с ромбической решеткой Бравэ?» - спросит пытливый читатель. А потому, что при таком переходе новая, действительно элементарная ячейка будет лишена тех достоинств, которыми мы в процессе классификации никоим образом не хотим пожертвовать, а именно, она не будет иметь прямых углов и ее трудно будет по виду отличить от триклинной. На это мы пойти не можем. Поэтому ромбических решеток четыре. А триклинной решетке Бравэ нечего терять.

Предоставляем читателю, в качестве упражнения, найти, какой решетке эквивалентны моноклинная базоцентрированная и моноклинная гранецентрированная решетки Бравэ.

Именно по изложенной выше причине, тетрагональных решеток тоже только две: примитивная и объемоцентрированная (рис.1.9). Здесь при переходе к меньшей ячейке наряду с прямыми углами мы ни в коем случае не готовы пожертвовать равенством сторон a и b .

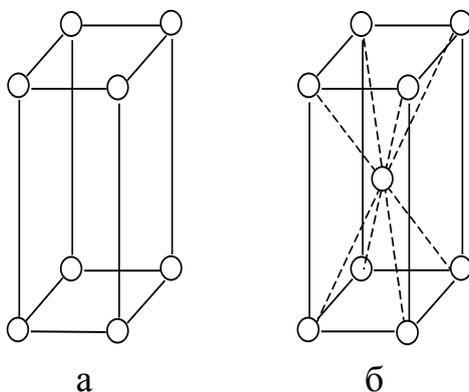


Рис.1.9. Элементарная ячейка примитивной (а) и объемоцентрированной (б) тетрагональной решетки Бравэ.

Кубических решеток три: примитивная, объемцентрированная и гранецентрированная (рис.1.10). Если тетрагональная гранецентрированная решетка эквивалентна объемцентрированной, то для кубической решетки это не так: при переходе к меньшей ячейке пришлось бы пожертвовать равенством всех трех длин ($a = b = c$).

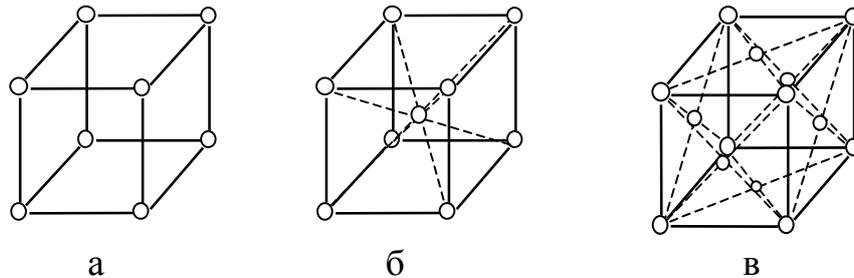


Рис.1.10. Элементарная ячейка примитивной (а), объемцентрированной (б) и гранецентрированной (в) кубической решетки Бравэ.

Итак, постепенно увеличивая симметрию, мы дошли до самой симметричной кубической решетки Бравэ. Но в стороне остались еще два типа решеток. Одну из них, тригональную (ромбоэдрическую) можно представить как результат сжатия или растяжения простой кубической решетки Бравэ вдоль одной из главных диагоналей куба. При этом равенство всех сторон ($a = b = c$) и углов ($\alpha = \beta = \gamma$) сохраняется, но углы перестают быть прямыми (рис.1.11).

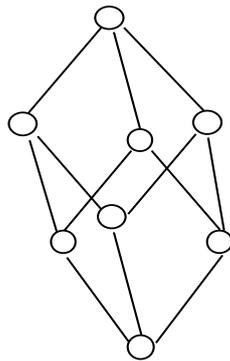


Рис.1.11. Элементарная ячейка тригональной решетки Бравэ.

Последняя, гексагональная решетка Бравэ выделена в силу, как мы увидим ниже, наличия в ней оси симметрии 6-го порядка. На вид, казалось бы, элементарная ячейка этой решетки представляет собой частный случай примитивной моноклинной решетки Бравэ, в основании которой лежит ромб с углом 60° или 120° (рис.1.12а). Но если посмотреть на совокупность

таких ячеек сверху, то мы увидим, что эта совокупность ромбов можно представить как набор правильных шестиугольников (и треугольников) (рис.1.12б). Совокупность любых других ромбов или параллелограммов, не имеющих прямых углов, невозможно представить в виде набора правильных многоугольников.

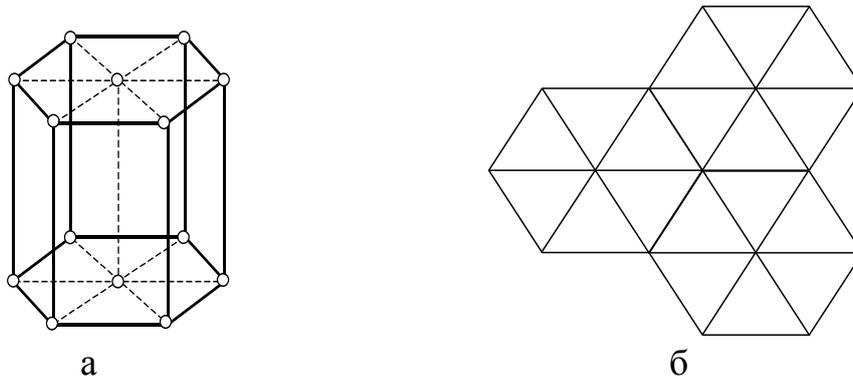


Рис.1.12. Элементарная ячейка гексагональной решетки Бравэ.

Упражнение: найти примитивные векторы трансляции для всех решеток Бравэ.

1.4. Элементы симметрии кристаллической решетки

Дадим вначале определение преобразования симметрии для любого объекта: это такое преобразование, в результате которого объект оказывается тождественным самому себе. Простейшее, тождественное преобразование, которое существует для всех объектов, это когда над объектом не совершают вообще никаких операций. Говоря о кристаллической решетке, мы будем рассматривать геометрические преобразования в пространстве. Если в результате некоторого преобразования бесконечный идеальный кристалл оказался тождественным самому себе, то говорят, что он обладает соответствующим элементом симметрии. Наличие симметрии сильно упрощает описание свойств кристалла. Поэтому полный набор элементов симметрии является важнейшей характеристикой кристалла.

Преобразования симметрии кристалла делятся на точечные и пространственные. К первым относят такое преобразование, в результате которого хотя бы одна точка кристалла осталась на месте. В противном случае преобразование симметрии пространственное. Простейший пример пространственного преобразования – операция (преобразование) трансляции.

Познакомимся с точечными элементами симметрии кристалла.

- Ось вращения n -го порядка:

Если в результате поворота вокруг некоторой оси на угол $360^0/n$ (n – целое число, превосходящее единицу) кристалл оказался в состоянии, тождественном первоначальному, то говорят, что он обладает осью симметрии n -го порядка.

В кристаллах существуют оси симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Ось первого порядка (поворот на 360^0) эквивалентна тождественному преобразованию.

Для того, чтобы продемонстрировать отсутствие осей симметрии других порядков, докажем вспомогательную теорему.

Теорема: нельзя полностью заполнить плоскость правильными выпуклыми многогранниками с числом сторон $n=5$ и $n \geq 7$.

Доказывать эту теорему будем от противного. Пусть плоскость полностью заполнена правильными n -угольниками. При этом вершина многоугольника является местом стыковки k многогранников (k – натуральное число больше двух). Например, в случае заполнения плоскости правильными шестиугольниками ($n=6$) $k=3$ (рис.1.11б). Поскольку внутренний угол правильного выпуклого многогранника α_n

равен $\alpha_n = \frac{180^0(n-2)}{n}$ (доказательство этого предоставляем читателю), то

$$\alpha_n \cdot k = 360^0.$$

Подставляя значение α_n , получаем условие

$$k(n-2) = 2n, \quad (1.3)$$

где k и n – натуральные числа, превосходящие 2. Из условия $k \geq 3$ находим

$$\frac{2n}{n-2} \geq 3 \Rightarrow n \leq 6.$$

Перебирая $n=3;4;5;6$, находим из формулы (1.3) соответствующие значения k (смотри таблицу 1.2.).

При $n=5$ мы получаем дробное значение k . Это значит, что решение уравнения (1.3) в целых числах отсутствует. Только правильными пятиугольниками нельзя заполнить плоскость, останутся пустые промежутки в виде ромбов. Используя эти два элемента (ромб и правильный пятиугольник), можно полностью заполнить плоскость. Соответствующая картина (паркет Серпинского) приведена на рис.1.13.

Таблица 1.2.

| n | k |
|-----|----------------|
| 3 | 6 |
| 4 | 4 |
| 5 | $3\frac{1}{3}$ |
| 6 | 3 |

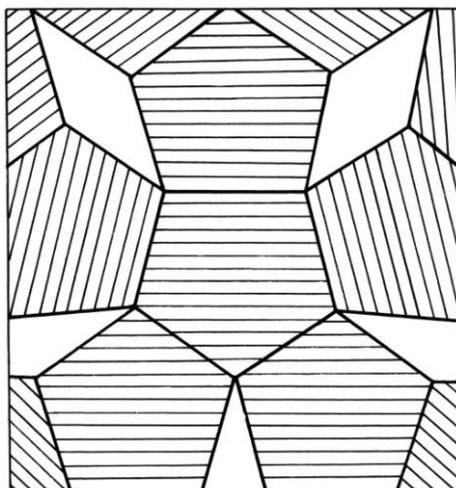


Рис.1.13. Паркет Серпинского.

Какое отношение она имеет к физике твердого тела? Представьте себе, что в каждой вершине на рис.1.13 находится атом. Мы получим структуру, которую физики называют двумерным квазикристаллом. В ней есть дальний порядок. Действительно, задав центральный пятиугольник, мы можем предсказать положение любой, сколь угодно далекой вершины. Однако, в отличие от кристаллов, в данной структуре отсутствует периодичность. Нельзя указать такой конечный вектор трансляции, при параллельном переносе на который приведенная картина совпадет сама с собой.

Именно отсутствие трансляционной инвариантности при наличии дальнего порядка и заставляет нас называть подобные структуры квазикристаллами. Существуют двумерные и трехмерные

квазикристаллы, в которых существуют оси симметрии пятого и седьмого порядков.

Как теперь от доказанной теоремы перейти к невозможности существования осей симметрии с $n=5$ и $n \geq 7$? Строгое доказательство этого занимает слишком много места. Обоснуем наше утверждение качественно, рассуждая от противного. Если в кристалле такая ось существовала бы, мы могли бы выбрать элементарную ячейку такого кристалла в виде прямой призмы, основанием которой являлся бы правильный n -угольник. Поскольку при периодическом продолжении элементарные ячейки заполняют весь кристалл без пустот, мы полностью заполнили бы правильными n -угольниками кристаллическую плоскость, что противоречит доказанной нами теореме. Следовательно, подобные оси симметрии в кристалле отсутствуют.

- Плоскость симметрии – плоскость зеркального отражения

Говорят, что кристалл обладает плоскостью симметрии, если при зеркальном отражении бесконечного идеального кристалла относительно данной плоскости кристалл оказывается в состоянии, тождественном первоначальному. Напомним правило, по которому находится зеркальное отражение объекта. Для этого достаточно указать правило, по которому находится зеркальное отражение любой его точки:

из исходной точки опускаем перпендикуляр на плоскость симметрии. Изображение данной точки лежит на этом перпендикуляре по другую сторону от плоскости симметрии и расположено на таком же расстоянии от плоскости, что и исходная точка.

- Центр инверсии

Кристалл обладает центром инверсии, если после операции инверсии он переходит в состояние, тождественное первоначальному. Расположим начало координат в центре инверсии. Операция инверсии сопоставляет точке с радиус-вектором \vec{r} точку с радиус-вектором $-\vec{r}$.

Все вышеописанные операции принадлежат к точечным элементам симметрии. При повороте относительно некоторой оси на месте остаются точки кристалла, лежащие на оси симметрии, при отражении – точки, лежащие на плоскости симметрии, а при инверсии остается на месте точка, совпадающая с центром инверсии.

А бывают ли пространственные элементы симметрии за исключением операций трансляции? Да бывают. Это винтовые оси и плоскости скольжения.

Говорят, что кристалл обладает винтовой осью n -го порядка, если при повороте на угол $360^\circ/n$ и смещении на вектор \vec{b} , параллельный оси и не равный ни одному из векторов трансляции, кристалл переходит в

состояние, тождественное исходному. Ось называют винтовой, так как при движении по винтовой резьбе поворот также сопровождается смещением вдоль оси винтовой резьбы.

Говорят, что кристалл обладает плоскостью скольжения, если при зеркальном отражении относительно этой плоскости и последующем перемещении на вектор \vec{b} , параллельный плоскости отражения и не равный ни одному из векторов трансляции, кристалл переходит в состояние, тождественное первоначальному.

Упражнение. Найдите элементы симметрии различных решеток Бравэ.

1.5. Группы и классы симметрии

Лемма 1. Совокупность всех элементов симметрии кристалла образует пространственную группу симметрии кристалла.

Лемма 2. Совокупность точечных элементов симметрии кристалла образует точечную группу симметрии кристалла.

Прежде, чем приступить к доказательству этих утверждений познакомимся с определением группы.

Совокупность элементов g_i , принадлежащих множеству G ($g_i \in G$), образует группу, если она удовлетворяет следующим четырем требованиям:

1. Определена бинарная операция для любых двух элементов $g_i \in G$ (условно «произведение» элементов), причем результат этого произведения также принадлежит к множеству G : $g_i \cdot g_j \in G$.

Заметим, что «произведение», вообще говоря, не обладает свойством коммутативности, то есть $g_i \cdot g_j \neq g_j \cdot g_i$. Если коммутативность имеет место, то говорят, что группа абелева.

2. Существует единичный элемент E , такой, что для любого $g_i \in G$

$$E \cdot g_i = g_i \cdot E = g_i.$$

3. Произведение обладает свойством ассоциативности, то есть для любых $g_1, g_2, g_3 \in G$ $g_1 \cdot (g_2 \cdot g_3) = (g_1 \cdot g_2) \cdot g_3$.
4. Для любого $g_i \in G$ имеется обратный элемент g_i^{-1} , принадлежащий к множеству G ($g_i^{-1} \in G$), такой, что

$$g_i \cdot g_i^{-1} = g_i^{-1} \cdot g_i = E.$$

Упражнение: показать, что множество целых чисел образует группу по отношению к бинарной операции сложения, а множество рациональных чисел – группы по отношению к бинарным операциям сложения и умножения.

Вернемся теперь к элементам симметрии кристалла. «Произведением» для преобразований симметрии является их последовательное применение к бесконечному идеальному кристаллу. Поскольку каждое преобразование переводит кристалл в состояние, тождественное первоначальному, то их последовательное применение также переведет кристалл в состояние, тождественное первоначальному. То есть требования 1 и 3 выполнены.

Единичным преобразованием является отсутствие какого-либо геометрического преобразования.

Несколько больше времени потребуется на доказательство того, что требование 4 также выполнено. Легко указать рецепт построения обратного преобразования: надо совершить все действия в обратном по отношению к прямому преобразованию порядке (то есть поменять местами начальное и конечное состояния).

Например, для поворота относительно оси на угол $360^0/n$ обратным преобразованием будет поворот относительно той же оси на тот же угол, но в обратном направлении. Для зеркального отражения обратной операцией будет оно само, то есть повторное зеркальное отражение вернет все точки кристалла в исходное состояние. Это же относится и к операции инверсии: она является обратным элементом для себя самой. Для трансляции на вектор \vec{T} обратным преобразованием будет трансляция на вектор $-\vec{T}$. Нахождение элементов, обратных к другим пространственным преобразованиям симметрии предоставляем читателю.

Поскольку начальное и конечное состояния кристалла, подвергнутого преобразованию симметрии, тождественны, то обратное преобразование переводит кристалл в состояние, тождественное первоначальному. Таким образом, мы показали, что требование 4 также выполнено. Лемма 1 доказана.

Для доказательства Леммы 2 необходимо показать, что при последовательном применении двух любых точечных преобразований симметрии хотя бы одна точка кристалла остается на месте, то есть что «произведение» двух точечных преобразований симметрии также является точечным. Это может быть не так, если, к примеру, центр инверсии не лежит на оси вращения. После последовательного проведения операций

вращения и инверсии ни одна точка кристалла не остается на первоначальном месте.

Однако можно выбрать все точечные элементы симметрии так, чтобы все оси вращения пересекались в одной точке, принадлежащей всем плоскостям симметрии и совпадающей с центром инверсии (если он существует). В этом случае эта точка остается на месте при последовательном применении любых двух точечных преобразований, то есть Лемма 2 справедлива.

Это достигается параллельным переносом осей вращения на вектор трансляции. Действительно, если в кристалле существует одна ось вращения n -го порядка, то существует бесконечное множество параллельных осей n -го порядка. Новые оси получаются из первоначальной параллельным переносом на векторы трансляции. То же относится к плоскостям зеркальной симметрии и центру инверсии.

Поскольку число пространственных групп симметрии велико (в отсутствие магнитного упорядочения существует 230 пространственных кристаллических групп симметрии), то для краткой характеристики конкретного кристалла используют точечную группу симметрии. Всего существует 32 такие группы. Они порождают кристаллические классы, на которые можно разбить все пространственные группы симметрии: все пространственные группы симметрии, принадлежащие к данному кристаллическому классу, имеют одну и ту же точечную группу симметрии.

Международная система обозначений точечных групп симметрии кристаллов строится по следующему принципу:

На первой позиции записывается число, равное наибольшему порядку оси вращения, присутствующей в данном кристалле. Например, у кубического кристалла имеются три оси четвертого порядка, проходящие через центры противоположных граней кубической элементарной ячейки, и четыре оси третьего порядка, соответствующие главным диагоналям этой ячейки. В обозначении группы симметрии на первом месте мы должны написать цифру 4.

Если в кристалле присутствует плоскость зеркальной симметрии, перпендикулярная оси вращения наивысшего порядка, то в обозначении группы симметрии после цифры ставится косая черта, а за ней латинская буква m , например, $2/m$.

Если ось вращения наивысшего порядка лежит в плоскости зеркальной симметрии, то буква m стоит на второй позиции, например, $4m$. Отметим, что в этом случае существует не одна, а целое семейство плоскостей зеркальной симметрии, получаемых из первой путем последовательных поворотов на угол $360^\circ/n$ вокруг оси вращения n -го

порядка. В приведенном примере таких плоскостей зеркальной симметрии будет две.

Если наряду с рассмотренным семейством плоскостей зеркальной симметрии существует второе семейство плоскостей, являющихся биссектрисами двугранных углов, образованных плоскостями, принадлежащими к первому семейству, то в обозначении группы записывают две буквы m , например, $4mm$.

Пример. В тетрагональной элементарной ячейке существует одно семейство плоскостей (две), проходящих через середины параллельных ребер (рис.1.14), и второе семейство плоскостей (две), проходящих через параллельные друг другу диагонали оснований.

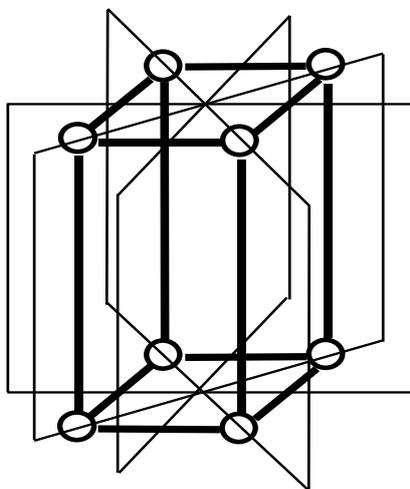


Рис.1.14. Семейства плоскостей симметрии тетрагональной решетки Бравэ.

1.6. Построение элементарной ячейки Вигнера-Зейтца

Элементарной ячейкой Вигнера-Зейтца называется область кристалла, все точки которой расположены ближе к данному узлу решетки Бравэ, чем к другим узлам этой решетки.

Такое определение однозначно задает вид элементарной ячейки при известной решетке Бравэ. Оно же подсказывает алгоритм построения ячейки. Множество точек, равноудаленных от двух данных, представляет собой плоскость, проходящую через середину отрезка, который соединяет эти точки, и перпендикулярную отрезку.

На этом и будет основываться алгоритм построения. Соединим данный узел решетки Бравэ с одним из узлов этой решетки отрезком. Через его середину проведем плоскость, перпендикулярную отрезку. Она делит все пространство на два полупространства. Отбросим все точки полупространства, не содержащего заданный узел решетки Бравэ.

Повторим эту процедуру, соединяя заданный узел решетки Бравэ с другими узлами. То множество точек, которое осталось после перебора всех узлов решетки Бравэ (исключая заданный) и образует ячейку Вигнера-Зейтца.

Конечно, нет никакой необходимости применять процедуру ко всему бесконечному множеству узлов. Как правило, достаточно ограничиться ближайшими и следующими за ближайшими узлами решетки Бравэ. Очевидно, что плоскость, проходящая через середину отрезка, соединяющего далекие узлы, уже не отсечет ничего, что не было отсечено плоскостями, порожденными соседними узлами решетки Бравэ.

Упражнение. Построить элементарные ячейки Вигнера-Зейтца для простой кубической (ПК), объемцентрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) решеток Бравэ (см. рис.1.15).

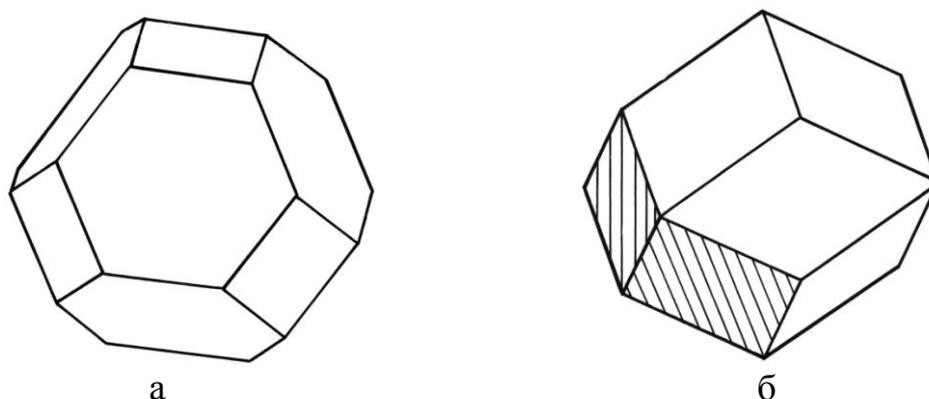


Рис.1.15. Ячейка Вигнера-Зейтца ОЦК (а) и ГЦК (б) решеток Бравэ.

Отметим, что в случае кубических решеток форма полученных многогранников универсальна в силу подобия всех кубов. Для других решеток Бравэ форма ячейки Вигнера-Зейтца зависит от соотношений между длинами a , b и c и от величин произвольных узлов.

1.7. Индексы Миллера кристаллографической плоскости и кристаллографического направления

Кристаллографической плоскостью называется плоскость, проходящая через три неколлинеарных (не лежащих на одной прямой) узла решетки Бравэ.

Лемма. В любой кристаллографической плоскости расположено бесконечное множество узлов решетки Бравэ.

Доказательство. Пусть A , B и C - точки, соответствующие узлам решетки Бравэ, лежащим в кристаллографической плоскости по ее определению.

Тогда векторы \vec{AB} и \vec{AC} являются векторами трансляции и лежат в данной кристаллографической плоскости.

Векторы

$$\vec{T} = h \cdot \vec{AB} + l \cdot \vec{AC},$$

где h и l - произвольные целые числа, также являются векторами трансляции (предоставляем доказательство этого положения читателю) и лежат в заданной кристаллографической плоскости. Следовательно, откладывая такой вектор из точки A , мы получаем эквивалентную ей точку – узел решетки Бравэ, лежащий в данной кристаллографической плоскости. В силу бесконечности множества целых чисел h и l множество таких узлов бесконечно.

Выберем (неортогональную в общем случае) систему координат следующим образом: начало координат (т. O) совпадает с одним из узлов решетки Бравэ, а три оси системы координат направлены по трем примитивным векторам трансляции \vec{a}_1 , \vec{a}_2 и \vec{a}_3 . Пусть кристаллографическая плоскость проходит через узлы решетки Бравэ (т. A , B , C), лежащие на осях координат. Определим индексы Миллера такой плоскости.

Поскольку т.т. O , A , B и C - узлы решетки Бравэ, то векторы \vec{OA} , \vec{OB} и \vec{OC} - векторы трансляции, причем $\vec{OA} \parallel \vec{a}_1$, $\vec{OB} \parallel \vec{a}_2$, а $\vec{OC} \parallel \vec{a}_3$. По определению вектора трансляции

$$\vec{OA} = h\vec{a}_1, \quad \vec{OB} = l\vec{a}_2 \quad \text{и} \quad \vec{OC} = m\vec{a}_3,$$

где h , l и m целые числа.

На самом деле, индексы Миллера задают не одну плоскость, а бесконечное семейство параллельных плоскостей, получаемых из данной параллельным переносом на любой вектор трансляции. Поэтому всегда можно параллельно перенести плоскость так, чтобы она не проходила через точку O и $h, l, m \neq 0$.

Если эта плоскость не пересекает какую-либо из осей координат, то соответствующее целое число (h , l или m) равно бесконечности.

Алгоритм нахождения индексов Миллера кристаллографической плоскости таков:

- Находим целые числа h , l и m ;

- Сокращаем их на наибольший общий делитель и получаем тройку целых чисел h_1, l_1, m_1 ;
- Находим числа, обратные к ним: $1/h_1, 1/l_1, 1/m_1$;
- Умножаем их на наименьшее общее кратное чисел h_1, l_1 и m_1 ;
- Получившиеся три целых числа \tilde{h}, \tilde{l} и \tilde{m} записываем в круглых скобках через запятую $(\tilde{h}, \tilde{l}, \tilde{m})$. Если какое-либо число отрицательно, то вместо минуса перед числом пишем черту над ним (вместо $(-2, 0, 1)$ пишут $(\bar{2}, 0, 1)$).

Кристаллографическим направлением называют луч, проходящий через два узла решетки Бравэ.

Лемма. На таком луче находится бесчисленное число узлов решетки Бравэ.

Доказательство этой леммы аналогично случаю кристаллографической плоскости, и мы предоставляем его читателю.

Пусть луч проходит через узлы A и B решетки Бравэ. Тогда вектор \vec{AB} , задающий направление луча, является вектором трансляции и может быть задан в виде (смотри формулу (1.1)) $\vec{AB} = h\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3$, где h, l и m - целые числа.

Найдем индексы Миллера данного кристаллографического направления по следующему алгоритму:

- Записываем целые числа h, l и m ;
- Сокращаем их на наибольший общий делитель и получаем целые числа h_1, l_1, m_1 ;
- Записываем эти числа в квадратных скобках через запятую $[h_1, l_1, m_1]$. Если какое-либо из чисел отрицательно, то вместо минуса перед числом пишем черту над ним (вместо $[1, -1, 1]$ пишут $[1, \bar{1}, 1]$).

Сделаем еще несколько замечаний по поводу индексов Миллера. Для наглядности, в случае объемноцентрированных, гранецентрированных и базоцентрированных решеток Бравэ используют индексы Миллера соответствующих примитивных решеток Бравэ. В случае кубических решеток Бравэ (и только их) кристаллографическое направление с заданными индексами Миллера перпендикулярно семейству кристаллографических плоскостей с теми же индексами Миллера. Например, направление $[1, 1, 1]$ ортогонально семейству плоскостей $(1, 1, 1)$.

1.8. Примеры кристаллических структур. Плотность упаковки

Наше знакомство с кристаллическими структурами начнем со случая простых веществ, когда элементарная ячейка содержит атомы только одного элемента.

Большинство металлов кристаллизуется с образованием объемноцентрированной кубической (ОЦК), гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотно упакованной (ГПУ) решеток. С ОЦК и ГЦК решетками Бравэ читатель знаком. Представим теперь, что в каждый узел решетки Бравэ соответствует положению равновесия атома. Получим простейшую кристаллическую решетку, базис которой состоит из одного атома. ОЦК решетку имеют, например, ниобий и ванадий, а ГЦК решетку – медь, золото, серебро, алюминий.

Прежде, чем рассказать о ГПУ решетке, остановимся на понятии «плотность упаковки». Вообразим, что каждый атом представляет собой твердый шарик. Начнем укладывать их «в коробку». Это можно сделать несколькими способами (смотри рис.1.16).

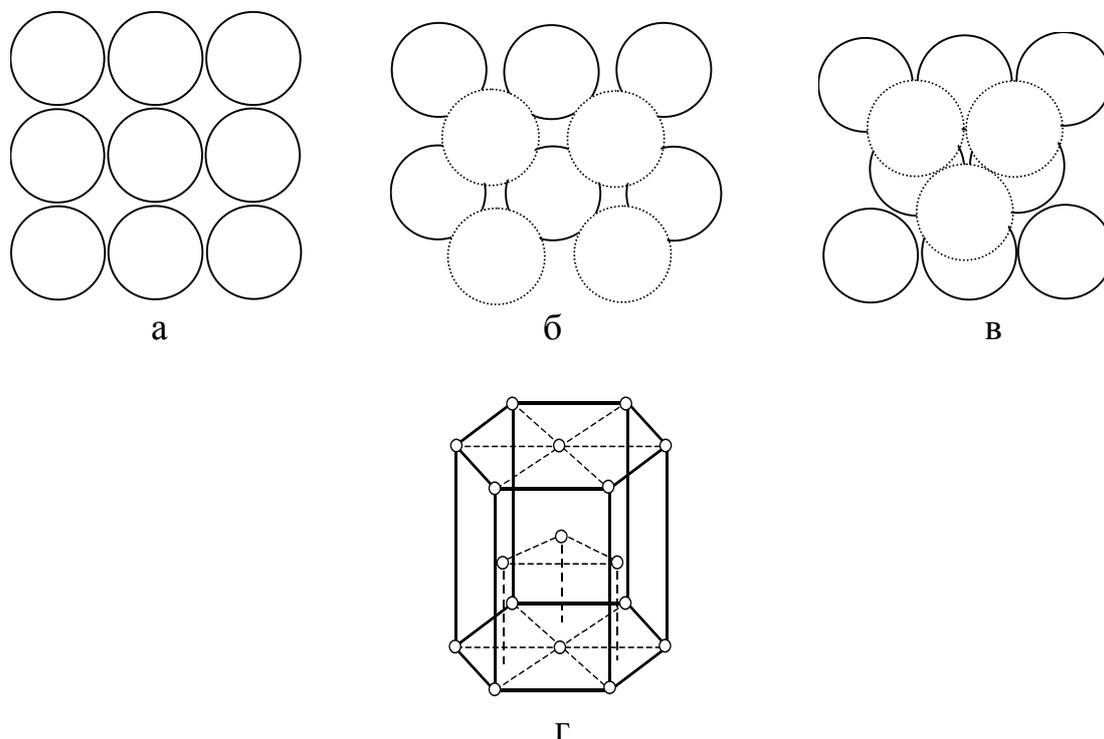


Рис.1.16. Упаковка атомов в случае ПК (а), ОЦК (б), ГПУ и ГЦК (в) решеток; ГПУ решетка атомов (г).

На рис.1.16а изображен один слой атомов. Если атомы следующего слоя расположены строго над атомами первого слоя, то мы получаем простую

кубическую решетку атомов с ребром куба a , равным $a = 2R$, где R - радиус атома. На одну ячейку приходится один атом. Плотность упаковки характеризуется параметром η - долей объема кристалла, занятой атомами. Для ПК решетки она равна отношению объема шара радиусом R к объему куба с ребром $2R$, а именно, $\eta = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$.

Другой способ упаковки изображен на рис.1.16б. Шарики в слое не касаются друг друга. Следующий слой шариков укладывается в углубления, образованные шариками первого слоя. Далее слои повторяются, то есть третий слой расположен над первым, четвертый над вторым и т.д. Получившаяся структура является ОЦК. Касание шариков происходит вдоль главной диагонали куба, то есть $a\sqrt{3} = 4R$. На куб приходится два шарика. Плотность упаковки $\eta = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 / a^3 \approx 0,68$.

Третий способ упаковки (несомненно, более плотный) состоит в том, что шарики в слое уложены максимально плотно (рис.1.16в). Шарики в следующем слое лежат в углублениях, образованных первым слоем шариков. Если шарики в третьем слое расположены точно над шариками первого слоя, четвертого - над вторым и т.д., то мы получаем гексагональную плотно упакованную структуру с размерами $a = b = 2R$ и размером c , равным кратчайшему расстоянию между центрами шаров первого и третьего слоев. Предоставляем найти его самому читателю. В случае ГПУ структуры на элементарную ячейку гексагональной решетки Бравэ приходится два атома. Центр второго атома расположен на высоте, равной $c/2$, над центром одного из двух правильных треугольников, на который можно разбить ромб, лежащий в основании элементарной ячейки (рис.1.16г). ГПУ решетку имеет, например, твердый ${}^4\text{He}$.

Из рис.1.16в видно, что второй слой шариков заполняет только половину лунок, созданных первым слоем. Если расположить третий слой шариков так, чтобы центры шаров располагались над незакрытыми лунками, а затем повторять чередование слоев, то мы получим ГЦК решетку с ребром куба a , которое находится из условия, что шарики в ГЦК-структуре касаются по диагонали грани: $a\sqrt{2} = 4R$. На кубическую ячейку приходится четыре атома. Плотность упаковки η равна

$$\eta = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 / a^3 = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0,74,$$

совпадает с плотностью упаковки в ГПУ решетке и является максимально достижимой в модели абсолютно твердых шаров.

Из этого факта можно сделать далеко идущие выводы о поведении кристаллов. Пусть простое вещество имеет ПК или ОЦК решетку.

Увеличивая гидростатическое (всестороннее) давление на него мы вынуждаем атомы сближаться. Поэтому при достижении критического значения давления происходит структурный фазовый переход, сопровождающийся изменением кристаллической структуры. И кристаллическая решетка в фазе, соответствующей большим давлениям, должна быть ГЦК или ГПУ решеткой.

На примере ГПУ-решетки мы познакомились со случаем, когда простое вещество имеет базис, состоящий из двух атомов. Другим таким примером является кристаллическая структура алмаза, которую имеют также классические полупроводники четвертой группы таблицы Менделеева германий и кремний. Она представляет собой две ГЦК решетки, сдвинутые относительно друг друга на четверть главной диагонали кубической ячейки (рис.1.17).

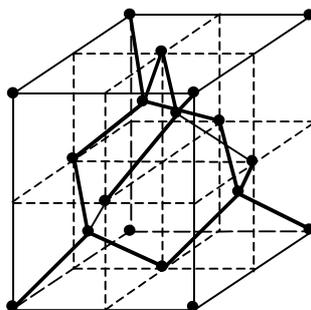


Рис.1.17. Кристаллическая решетка типа алмаза.

Алмаз является одной из кристаллических фаз углерода, метастабильной при комнатной температуре и атмосферном давлении. Это означает, что с течением времени она должна перейти в устойчивую фазу углерода – графит. Но времена такого перехода столь велики, что за семейные драгоценности можно не беспокоиться (если не подносить их к огню). Углерод обладает чрезвычайно богатым набором различных кристаллических фаз, к которым мы обратимся позже.

Рассмотрим теперь двухатомные соединения, базис которых состоит из атомов двух сортов. Простейшую решетку имеет соединение CsCl (рис.1.18).

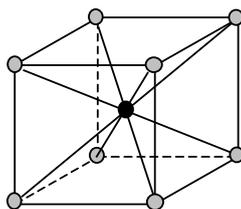


Рис.1.18. Кристаллическая решетка типа CsCl.

Она представляет собой две простых кубических решетки (цезия и хлора), сдвинутых относительно друг друга на половину главной диагонали куба. Таким образом, атом цезия находится в центре куба, образованного атомами хлора. Решетка Бравэ этого соединения является ПК решеткой, а никак не ОЦК решеткой, как тянет сказать невнимательного студента. В ОЦК решетке центральный узел эквивалентен узлам, находящимся в вершинах куба, а атом цезия, находящийся в центре куба, никоим образом не эквивалентен атому хлора, находящемуся в вершине куба.

Следующая структура, которую мы изучим, – эта структура NaCl (рис.1.19).

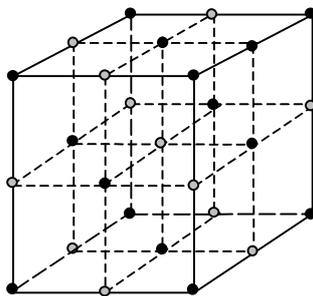


Рис.1.19. Кристаллическая решетка типа NaCl.

Она представляет собой две ГЦК решетки (Na и Cl, соответственно), сдвинутые относительно друг друга на половину ребра куба. Внутри куба находятся 4 атома натрия и 4 атома хлора. Элементарная ячейка имеет объем, вчетверо меньший объема куба, а базис состоит из двух атомов – атома натрия и атома хлора.

Следует упомянуть, что в состав базиса входит целое число химических формульных единиц, В случае NaCl такая единица одна. Но бывают более сложные решетки, базис которых содержит большее число химических формульных единиц.

В заключение раздела рассмотрим трехатомное соединение BaTiO₃ – титанат бария. Он является типичным представителем семейства перовскитов и при высокой температуре имеет структуру, изображенную на рис.1.20.

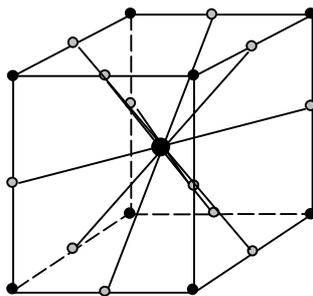


Рис.1.20. Кристаллическая решетка типа перовскита.

Атомы титана расположены в вершинах кубической решетки, атом бария – в центре куба, а атомы кислорода – на серединах ребер куба. Легко убедиться, что на один такой куб – элементарную ячейку приходится одна формульная единица соединения. Решетка Бравэ этого соединения является простой кубической (попробуйте обосновать).

2. Методы исследования кристаллической структуры

2.1. Дифракция на кристалле

В данной главе мы рассмотрим способы, с помощью которых определяют кристаллическое строение реальных кристаллов. В основе этих методов лежит явление дифракции. Кристалл представляет собой трехмерную дифракционную решетку. Изучая распределение интенсивности, возникшее в результате дифракции волны на кристалле, можно, решив обратную задачу, восстановить его строение.

Как известно из курса оптики, дифракционные явления проявляются особенно сильно, когда размер препятствия меньше или сравним с длиной дифрагирующей волны. Действительно, вспомним условия, задающие главные максимумы одномерной дифракционной решетки

$$d \sin \theta = m\lambda, \quad (2.1)$$

где d - период решетки, λ - длина падающей нормально на решетку волны, m - целое число, задающее номер главного максимума, а θ - угол дифракции.

Если $d \gg \lambda$, то хорошо работает приближение геометрической оптики и дифракционные явления слабы. В обратном предельном случае $d \ll \lambda$ дифракция сильно выражена, однако мы не можем наблюдать ни одного максимума, кроме нулевого ($m=0$) при $\theta=0$.

Для получения информации о периоде решетки необходимо наблюдать максимумы с $m \neq 0$. Тогда, зная θ , λ и m , можно вычислить, используя (2.1) период дифракционной решетки. Поскольку $|\sin \theta| \leq 1$, желательно, чтобы λ было в несколько раз меньше, чем d . При этом возможно наблюдение нескольких главных максимумов.

Принципы расчета параметров кристаллической решетки на основе трехмерной дифракционной картины отмечаются от приведенной схемы только большим числом параметров решетки (в одномерном случае это был только параметр d) и сложностью расчета. Но требование на длину волны остаются прежними. Поскольку характерный период кристаллической решетки $d \sim 3 \overset{\circ}{\text{А}}$, нам необходимы волны с длиной волны $\lambda \sim 0,1 - 1 \overset{\circ}{\text{А}}$.

Остановимся теперь на природе этих дифрагирующих волн. Если это электромагнитная волна, то указанный диапазон длин волн отвечает рентгеновской области спектра.

Первые данные о кристаллической структуре были получены на основе картин дифракции рентгеновских лучей на кристаллах – рентгенограмм. Как известно, рентгеновские лучи можно получить в результате тормозного излучения электронов с энергией 10-100 кэВ в рентгеновских трубках. Обычный рентгеновский дифрактометр – прибор для исследования кристаллических структур достаточно компактен и умещается на лабораторном столе.

Из курса физики Вам известно, что элементарные частицы: электроны, нейтроны, протоны обладают волновыми свойствами. Именно дифракция пучка электронов на кристалле (опыт Девиссона и Джермера) послужила экспериментальным подтверждением наличия волновых свойств. Поэтому естественно использовать дифракцию элементарных частиц на кристаллах для расшифровки их кристаллической структуры.

Свободная элементарная частица описывается волновой функцией, зависящей от радиус-вектора \vec{r} и времени t следующим образом:

$$\Psi(\vec{r}, t) = C \exp \frac{i[\vec{p}\vec{r} - \varepsilon(\vec{p})t]}{\hbar}, \quad (2.2)$$

где \vec{p} - импульс, \hbar - постоянная Планка, а $\varepsilon(\vec{p})$ энергия частицы. Эта волновая функция носит название волны де-Бройля. Волновой вектор данной плоской волны $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$, а длина волны λ_B равна

$$\lambda_B = 2\pi\hbar / p. \quad (2.3)$$

Какие же элементарные частицы используют для определения кристаллической структуры? Протоны и электроны обладают электрическим зарядом. Поэтому при облучении кристалла пучком таких частиц на его поверхности или в объеме может возникнуть электрический заряд, который будет действовать на подлетающие частицы своим электрическим полем и приводить к искажению данных эксперимента.

Следовательно, удобнее использовать нейтральные частицы – нейтроны. Дифракция электронов используется для исследования тонких пленок или слоев, но мы не будем на этом сейчас останавливаться.

Поскольку свободный нейтрон имеет конечное время жизни ($\tau = 17$ мин), эксперимент по дифракции нейтронов на кристалле должен проводиться вблизи источника свободных нейтронов. Последним является ядерный реактор, в котором идет цепная реакция распада тяжелых ядер. Понятно, что в отличие от рентгеновского дифрактометра, подобную установку нельзя разместить на лабораторном столе.

Оценим необходимую нам энергию нейтронов в пучке

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m\lambda_B^2}, \quad (2.4)$$

где m - масса нейтрона ($m = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг). Для $\lambda_B \sim 0,1 - 1 \text{ \AA} = 10^{-11} - 10^{-10} \text{ м}$ получаем

$$\varepsilon \sim 10^{-20} \div 10^{-18} \text{ Дж} \sim 0,1 - 10 \text{ эВ}.$$

Нейтроны с такой энергией называют холодными. Нейтроны, возникающие в результате реакции распада тяжелого ядра, имеют энергию порядка 1 МэВ, то есть в миллион раз большую, чем требуется. Поэтому необходимо пропустить возникающий нейтронный пучок через замедлитель – вещество, не поглощающее нейтроны, но забирающее у нейтронов их кинетическую энергию в результате процессов столкновения с ядрами атомов этого вещества.

2.2. Условия Вульфа-Брэгга

Из курса физики известна формула Вульфа-Брэгга для дифракционных максимумов при дифракции на системе атомных плоскостей:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (2.5)$$

где d - расстояние между атомными плоскостями, θ - угол скольжения, $m \in Z$, а λ - длина волны падающего излучения. Обратим внимание на тот факт, что система атомных плоскостей должна быть перпендикулярна биссектрисе угла, образованного падающим и рассеянным лучами (рис.2.1). При этом угол отклонения рассеянного луча ψ составляет 2θ .

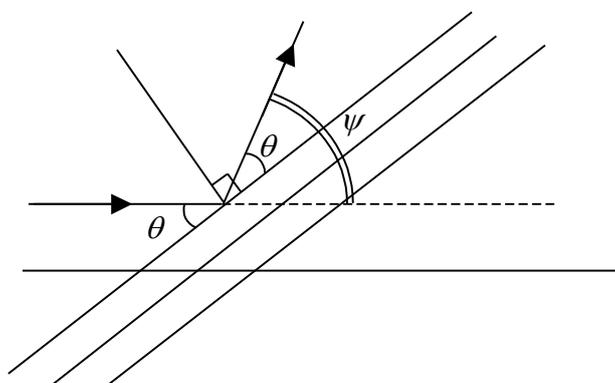


Рис.2.1. Дифракция на семействе атомных плоскостей.

Поскольку систему атомных плоскостей можно выделить в кристалле бесчисленным множеством способов, получим выражение для условия Вульфа-Брэгга, явно содержащее все множество решений.

Пусть на кристалл падает плоская электромагнитная волна, напряженность электрического поля которой изменяется по закону

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t). \quad (2.6)$$

Расположим начало нашей декартовой системы координат в центре одного из атомов исследуемого кристалла. Вектор $\vec{\rho}_n$ задает положение центра n -го рассеивающего электромагнитную волну атома. В начале, для простоты, будем считать все атомы неподвижными точечными объектами, и предположим, что базис состоит только из одного атома.

Сферическая рассеянная волна, порожденная n -м атомом, имеет напряженность поля

$$E'_n(\vec{R}) = E_{on} c \frac{\exp(ik|\vec{R} - \vec{\rho}_n| - i\omega t)}{|\vec{R} - \vec{\rho}_n|}, \quad (2.7)$$

где E_{on} - значение поля первичной волны в точке рассеяния, $c = const$, а \vec{R} - радиус-вектор точки, в которой происходит регистрация рассеянного излучения фотобумагой или прибором, например, ФЭУ – фотоэлектронным умножителем. Как правило, R намного превосходит размеры кристалла. Поэтому можно пренебречь ρ_n по сравнению с R в знаменателе формулы (2.7). Но этого нельзя сделать в аргументе экспоненты (в фазе волны). Для этого $\rho_n k$ должно быть много меньше π , а не Rk .

Поскольку $R \gg \rho_n$ (рис.2.2), все волны, приходящие в точку наблюдения, имеют одинаковые волновые векторы \vec{k}' , равные по модулю \vec{k} . Кроме того, напряженности электрического поля этих волн параллельны, поэтому мы будем складывать их алгебраически. Результирующая напряженность электрического поля

$$E = \sum_{n=1}^N E_{on} c \frac{\exp(ik|\vec{R} - \vec{\rho}_n| - i\omega t)}{R}, \quad (2.8.)$$

где N – число ячеек в кристалле.

$$\begin{aligned}
|\vec{R} - \vec{\rho}_n| &= \sqrt{(\vec{R} - \vec{\rho}_n)(\vec{R} - \rho_n)} = \sqrt{R^2 - 2\vec{R}\vec{\rho}_n + \rho_n^2} = \\
&= R\sqrt{1 - \frac{2\rho_n \cos\phi}{R} + \frac{\rho_n^2}{R^2}} \approx R - \rho_n \cos\phi + \frac{\rho_n^2}{2R},
\end{aligned} \tag{2.9}$$

где ϕ - угол между \vec{R} и $\vec{\rho}_n$. Пренебрегая последним слагаемым и учитывая, что $\vec{k}' \parallel \vec{R}$, можно записать

$$k|\vec{R} - \vec{\rho}_n| = \vec{k}'\vec{R} - \vec{k}'\vec{\rho}_n. \tag{2.10}$$

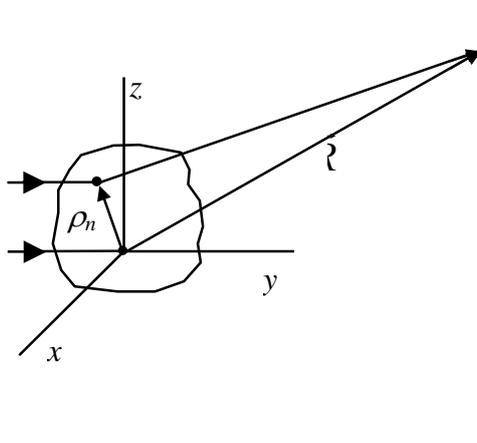


Рис.2.2.

Так как первичная волна приходит к разным рассеивающим атомам с разной фазой, то

$$E_{on} = E_0 \exp(i\vec{k}\vec{\rho}_n). \tag{2.11}$$

Окончательно получаем

$$E = \frac{cE_0}{R} \exp(i\vec{k}'\vec{R} - i\omega t) \sum_{n=1}^N \exp[i\vec{\rho}_n(\vec{k} - \vec{k}')] \tag{2.12}$$

Главный максимум для рассеянной (дифрагировавшей) волны наблюдается, если все рассеянные волны приходят в точку наблюдения в одной и той же фазе, то есть

$$\vec{\rho}_n(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m', \quad (m' \in Z). \tag{2.13}$$

Так как $\vec{\rho}_n$ соединяет центры эквивалентных атомов, то есть является вектором трансляции, то

$$\vec{\rho}_n = h\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3, \quad h, l, m \in Z,$$

где \vec{a}_1 , \vec{a}_2 и \vec{a}_3 - элементарные векторы трансляции. Условие (2.13) выполнено для любого $\vec{\rho}_n$ тогда и только тогда, когда вектор $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ удовлетворяет условию

$$\vec{a}_i \Delta\vec{k} = 2\pi\vec{h}_i, \quad i=1, 2, 3, \quad (2.14)$$

а $\vec{h}_i \in Z$. Доказательство этого утверждения предоставляем читателю. Выражение (2.14) есть эквивалентная (2.5) запись условия Вульфа-Брэгга. В главном максимуме сумма, стоящая в правой части (2.12), равна числу ячеек N , а интенсивность главного максимума $I_0 \propto N^2$.

2.3. Форм-фактор атома

До сих пор мы считали атом точечным объектом. Это справедливо при дифракции нейтронов, которые рассеиваются ядрами атомов, но неверно по отношению к рентгеновским лучам, рассеиваемым, в основном, электронной оболочкой атомов. А характерный размер электронного облака сравним с межатомным расстоянием, или, другими словами Ψ -функция электронов существенно отлична от нуля во все элементарной ячейке. Для учета этого факта в случае рассеяния рентгеновских лучей вводится форм-фактор f , к расчету которого мы приступаем.

Вторичная сферическая волна возникает в результате рассеяния на электроны в точке $\vec{\rho}_n + \vec{\rho}'$ (рис.2.3). Вероятность нахождения электрона в некотором бесконечно малом объеме dV' , взятом в окрестности этой точки, выражается через его Ψ -функцию $\Psi_\alpha(\vec{\rho}')$ как $dw = |\Psi_\alpha(\vec{\rho}')|^2 dV'$. Поэтому в выражении (2.12) следует заменить $\vec{\rho}_n$ на сумму $\vec{\rho}_n + \vec{\rho}'$, домножить выражение, стоящее в правой части, на dw и провести интегрирование по всему объему. Заметим, что в силу трансляционной инвариантности dw не зависит от номера ячейки n .

В результате возникнет множитель f_α , равный

$$f_\alpha(\vec{k} - \vec{k}') = \int dV' |\Psi_\alpha(\vec{\rho}')|^2 \exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{\rho}']. \quad (2.15)$$

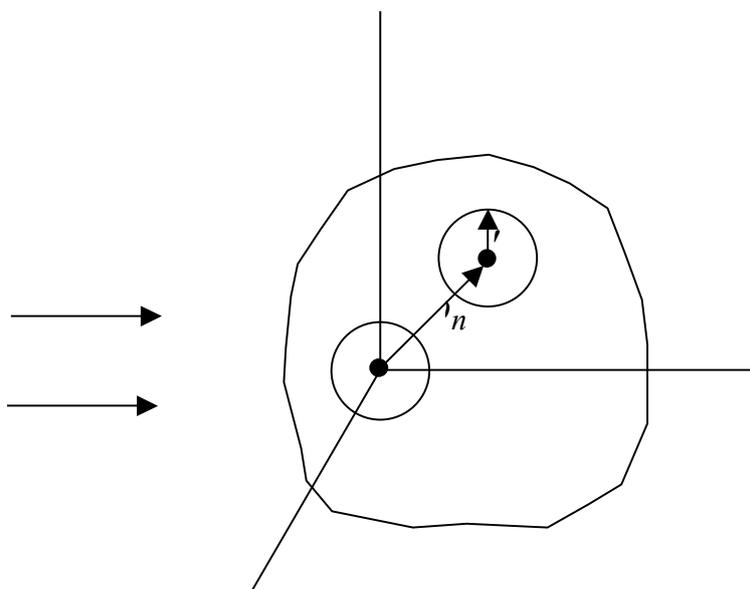


Рис.2.3.

Если учесть, что в атоме (ионе) может быть не один электрон, то получим окончательное выражение для форм-фактора атома (иона)

$$f(\vec{k} - \vec{k}') = \sum_{\alpha=1}^Z f_{\alpha}(\vec{k} - \vec{k}') = \sum_{\alpha} \int dV' |\Psi_{\alpha}(\vec{\rho}')|^2 \exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{\rho}'], \quad (2.16)$$

где Z – число электронов в атоме (ионе).

Таким образом, учет неточности электронного облака приводит к домножению на форм-фактор выражения в правой части формулы (2.12). Условия Вульфа-Брэгга остаются неизменными.

2.4. Структурный фактор

Рассмотрим случай, когда базис состоит не из одного, а из нескольких атомов. Пусть центр атома первого сорта в n -ой элементарной ячейке имеет координату $\vec{\rho}_n$. Координаты центров остальных атомов задаются координатами $\vec{\rho}_n + \vec{\rho}_s$, где $\vec{\rho}_s$ в силу трансляционной инвариантности не зависит от n ($\vec{\rho}_{s=1} = 0$). Рассеяние первичной волны происходит на каждом из атомов, находящихся в ячейке. Поэтому необходимо в (2.12) заменить $\vec{\rho}_n$ на $\vec{\rho}_n + \vec{\rho}_s + \vec{\rho}'$ и, наряду с интегрированием по $\vec{\rho}'$ и суммированием по α , провести еще и суммирование по s . В результате, в правой части (2.12) возникнет множитель

$$S(\vec{k} - \vec{k}') = \sum_s f_s(\vec{k} - \vec{k}') \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \vec{\rho}_s], \quad (2.17)$$

называемый структурным фактором. Здесь f_s - форм-фактор соответствующего атома или иона, суммирование происходит по всем атомам в базисе.

Задача: рассчитать структурный фактор одноатомной ОЦК и ГЦК решетки, предполагая (неоправданно), что элементарной ячейкой является куб, содержащий 2 и 4 атома соответственно.

К появлению еще одного сомножителя - фактора Дебая-Уоллера, приводит учет того факта, что атомы не стоят на месте, а совершают малые колебания вблизи положений равновесия. Но он, как и структурный фактор, не влияет на условие Вульфа-Брэгга.

2.5. Методики структурных исследований

а) Метод Лауэ

При данной методике измерений на монокристалл посылают немонахроматическую волну, в которой разброс длин волн $\Delta\lambda$ порядка самой длины волны λ . Зачем это необходимо? При заданных d , θ и m условие (2.5) выполняется для строго определенных значений λ . В случае $\Delta\lambda \sim \lambda$ среди падающих волн найдется волна с нужной длиной, и можно будет увидеть главные максимумы, отвечающие этой волне. Но информацию о величине d мы не получим, так как не знаем, какому значению λ отвечают максимумы. Зачем же нужна эта методика? Её используют для определения элементов симметрии кристалла и его юстировки, то есть установки относительно падающего луча. Представим себе, что кристалл обладает осью 4-го порядка, и на фотопленке, поставленной за кристаллом перпендикулярно падающему лучу, мы видим главный максимум (засвеченное пятнышко). Если падающий луч параллелен оси 4-го порядка, то при повороте на 90° максимум на фотобумаге тоже повернется на 90° (рис.2.4), а кристаллическая решетка перейдет сама в себя. Следовательно, дифракционная картина должна остаться неизменной. Какой же выход из ситуации? Необходимо, чтобы одновременно существовало четыре главных максимума расположенных так, чтобы при повороте на угол $\alpha = 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ один из них переходил в другой. Тогда общая картина оставалась бы неизменной. Действительно, если существует система плоскостей, дающая данный главный максимум, то из симметрии кристалла следует, что существует и повернутые

относительно оси n -го порядка на угол $\alpha=90^0, 180^0, 270^0$ эквивалентные системы плоскостей, дающие три других максимума.

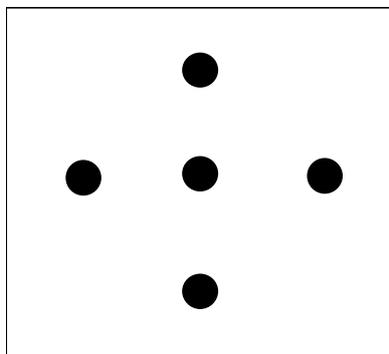


Рис.2.4. Лауэграмма.

А что будет, если луч не совпадет с осью 4-го порядка? Максимумы на фотопленке будут расположены несимметрично. Поэтому данный метод применяют для юстировки кристалла. А число эквивалентных максимумов дает информацию о порядке осей симметрии кристалла.

б) Метод вращающегося (качающегося) кристалла

Как же все-таки получить информацию о межатомных расстояниях в кристалле? Для этого необходимо использовать монохроматическую волну с $\Delta\lambda \ll \lambda$. Обсудим метод её получения. Для рентгеновских лучей используется само явление дифракции. Первоначальный немонахроматический пучок рентгеновских лучей дифрагирует на кристалле с известной кристаллической структурой, а на исследуемый монокристалл посылают волну, отвечающую одному из главных дифракционных максимумов. Её длина волны определяется по формуле (2.5). В случае пучка нейтронов используют времяпролетную методику получения монохроматического пучка. Пучок нейтронов посылают в трубу, имеющую две заслонки: на входе и на выходе. Каждую из них открывают на очень короткое время, причем выходную заслонку с запаздыванием τ по отношению к входной. Попавшие в трубу одновременно нейтроны пролетят ее за разное время. И вылететь наружу смогут нейтроны, сделавшие это за время τ , то есть нейтроны, которые двигались со скоростью $v=l/\tau$ (l – длина трубы). Все прошедшие нейтроны имеют близкие импульсы, а, следовательно, и близкие значения длин волн де-Бройля (2.3).

Как же получить главные дифракционные максимумы? При фиксированном положении кристалла (фиксированном θ) условие

Условие Вульфа-Брэгга (2.1) может и не выполняться. То есть мы вообще не увидим никаких максимумов кроме нулевого. Поэтому кристалл устанавливают на медленно поворачивающемся (качающемся) столике. При таких качаниях угол скольжения θ непрерывно изменяется. И среди всех возможных положений кристалла относительно луча находятся такие, для которых условие Вульфа-Брэгга выполняется. Зная эти положения (углы θ), λ и m , можно рассчитать межплоскостное расстояние d . Конечно, чтобы восстановить строение кристалла, необходима информация не об одном, а о многих дифракционных максимумах. Но идея измерений качественно ясна. Далее необходимо решить обратную задачу: подобрать такую кристаллическую структуру, у которой главным максимумам соответствовали бы такие же расчетные углы и такие же относительные интенсивности. Существуют специальные компьютерные программы, восстанавливающие кристаллическую структуру по дифракционной картине.

в) Метод Дебая-Хюккеля

В данном методе также используется монохроматический падающий пучок, но объектом исследования является не монокристалл, а порошок, состоящий из маленьких кристалликов, которые развернуты в пространстве случайным образом. Конечно, при этом часть информации теряется по сравнению с методом вращающегося кристалла. Но не всегда можно получить монокристаллы достаточных размеров (~1 см), чтобы провести измерения последним методом.

Поскольку кристаллические решетки порошинок развернуты в пространстве под всевозможными углами, среди них находятся такие, для которых условие Вульфа-Брэгга будет выполнено. Но вместо отдельных засвеченных пятен в методе порошка будут наблюдаться концентрические кольца (в идеале - бесконечно тонкие). Дело в том, что если есть порошинки, для которых атомные плоскости ориентированы так, как это изображено на рис.2.1, то существуют и порошинки, ориентация плоскостей в которых может быть получена из изображенной на рисунке поворотом на произвольный угол относительно оси падающего пучка. Естественно, что при таком повороте условие главного максимума не нарушится, а сам максимум будет наблюдаться в точке, которую можно получить, повернув первоначальную дифракционную картину на тот же угол. Поскольку этот угол произволен, то из точки мы получим окружность (рис.2.5). Радиус каждой окружности R задает нам угол θ . Действительно $\sin 2\theta = R/l$, где l - расстояние от мишени (порошка) до фотобумаги. Конечно, экономя расходные материалы, никто не использует

В данном методе квадратную фотобумагу, вырезают тонкую полосу, располагая ее перпендикулярно пучку.

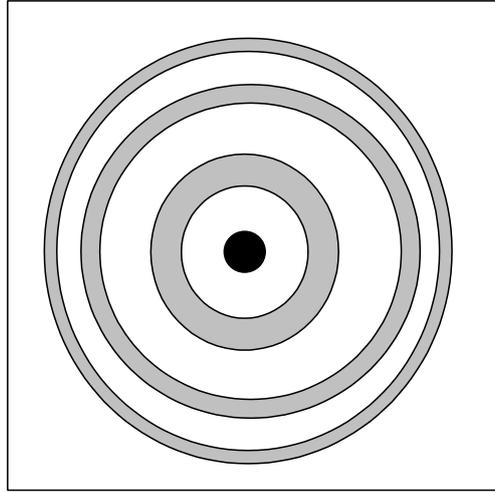


Рис.2.5. Дебаеграмма.

3. Обратная решетка

Прежде всего, введем понятие обратного пространства. Обычно под этим термином имеют ввиду пространство, которое получается из данного в результате преобразования Фурье. Мы имели дело с реальным пространством – трехмерным пространством координат атомов. В результате преобразования Фурье мы получаем трехмерное пространство волновых векторов. Его мы и будем называть в курсе физики твердого тела обратным пространством.

Обратная решетка Бравэ (часто используют просто термин «обратная решетка») – это решетка в пространстве волновых векторов.

Множество G векторов \vec{g} ($\vec{g} \in G$), удовлетворяющих условию Вульфа-Брэгга

$$\vec{a}_i \vec{g} = 2\pi h_i, \quad (3.1)$$

где $h_i \in Z$, образует обратную решетку Бравэ.

Для выполнения условия (3.1) необходимо и достаточно, чтобы

$$\vec{g} = h\vec{a}_1^* + l\vec{a}_2^* + m\vec{a}_3^*, \quad (3.2)$$

где

$$\begin{cases} \vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{V_{яч}} [\vec{a}_2, \vec{a}_3], \\ \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{V_{яч}} [\vec{a}_3, \vec{a}_1], \\ \vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V_{яч}} [\vec{a}_1, \vec{a}_2], \end{cases} \quad (3.3)$$

$V_{яч}$ - объем элементарной ячейки в прямом координатном пространстве. Векторы \vec{a}_i^* ($i=1, 2, 3$) представляют собой примитивные векторы трансляции в обратном пространстве. Вектор \vec{g} является аналогом вектора трансляции в прямом пространстве (сравните (3.2) и (1.1)). Легко показать, что

$$(\vec{a}_i, \vec{a}_k^*) = 2\pi\delta_{ik}, \quad (3.4)$$

где δ_{ik} - символ Кронекера: $\delta_{ik}=1$, если $i = k$, и нулю в противном случае.

Представляем читателю, пользуясь соотношением (3.4), доказать необходимость и достаточность соотношения (3.2) для выполнения условий Вульфа-Брэгга (3.1).

Таким образом, чтобы выполнялось условие Вульфа-Брэгга необходимо и достаточно, чтобы $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}$. Отсюда $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}$. Отметим, что вектор \vec{g} перпендикулярен системе атомных плоскостей, на которых происходит дифракция (рис.2.1).

Найдем условие для волнового вектора \vec{k} падающей волны, воспользовавшись соотношением $(\vec{k}')^2 = (\vec{k})^2$ или $(\vec{k} + \vec{g})^2 = \vec{k}^2$. Окончательно получаем

$$2(\vec{k}, \vec{g}) + \vec{g}^2 = 0. \quad (3.5)$$

Это есть эквивалентная (2.14) запись условия Вульфа-Брэгга.

Для каких точек в пространстве волновых векторов выполнено условие (3.5)? Скалярное произведение (\vec{k}, \vec{g}) можно записать как $k_{\vec{g}} g$, где $k_{\vec{g}}$ - проекция вектора \vec{k} на направление \vec{g} . Тогда из (3.5) получаем

$$k_{\vec{g}} = -\frac{g}{2} \quad \text{или} \quad k_{-\vec{g}} = \frac{g}{2}, \quad \text{где} \quad k_{-\vec{g}} \quad \text{- проекция вектора} \quad \vec{k} \quad \text{на вектор} \quad -\vec{g}.$$

Отметим, что в силу соотношения (3.2), вектор $-\vec{g}$ - тоже вектор обратной решетки. Как найти множество векторов, чьи проекции на данный вектор равны заданной величине? Надо отложить вдоль вектора отрезок, равный по длине этой проекции, и через получившуюся точку провести плоскость, перпендикулярную данному вектору. Множество векторов, имеющих общее начало с заданным вектором и заканчивающихся в любой из точек полученной плоскости, и есть искомое множество.

Поэтому рецепт нахождения векторов \vec{k} , удовлетворяющих условию Вульфа-Брэгга, таков:

- Помещаем начало системы координат в один из узлов обратной решетки,
- Соединяем его вектором обратной решетки \vec{g} с другим узлом,
- Через середину вектора \vec{g} перпендикулярно ему проводим плоскость. Она носит название брэгговской,
- Искомый волновой вектор \vec{k} соединяет начало координат с любой точкой брэгговской плоскости,
- Поскольку каждый вектор обратной решетки порождает брэгговскую плоскость, число таких плоскостей бесконечно (но счетно).

Вернемся теперь к вопросу о типе обратной решетки Бравэ. Поскольку примитивные векторы трансляции обратной решетки однозначно задаются примитивными векторами трансляции прямой решетки (формула (3.3)), то тип обратной решетки однозначно определяется типом прямой решетки Бравэ. Ячейку Вигнера-Зейтца обратной решетки называют зоной Бриллюэна.

Задачи:

1. Выразить объем зоны Бриллюэна через объем элементарной ячейки в прямом пространстве.
2. Найти примитивные векторы трансляции обратной решетки и типы обратных решеток для ПК, ОЦК и ГЦК решеток Бравэ.

4. Дефекты кристаллической решетки

До сих пор мы рассматривали идеальную кристаллическую решетку. Но любой, даже самый совершенный кристалл, содержит дефекты, которые нарушают периодичность (трансляционную инвариантность) кристалла.

По своим размерам дефекты делятся на нульмерные (точечные), одномерные (линейные), двухмерные (плоские) и трехмерные (объемные).

4.1. Точечные дефекты

Такое название эти дефекты получили потому, что их положение в пространстве можно задать точкой, и они изменяют свойства кристалла в ограниченной области, окружающей дефект.

Простейшим точечным дефектом является вакансия - отсутствие атома в том месте, где он должен присутствовать в идеальном кристалле.

Равновесная концентрация вакансий отлична от нуля в любом кристалле при температуре, отличной от абсолютного нуля. На место вакансии может перескочить атом, находящийся в соседнем эквивалентном узле. Это будет означать, что вакансия переместилась, то есть вакансии могут диффундировать по кристаллу. Просто так исчезнуть внутри кристалла вакансия не может. Она может пропасть, дойдя до его поверхности. Пустое место на поверхности означает просто углубление – ямку атомного размера.

Наряду с вакансиями в равновесном кристалле существует другой тип дефектов – собственные межузельные атомы. Собственный межузельный атом – это атом, который входит в состав идеального кристалла, располагающийся в междоузлии. Междоузлие в идеальном кристалле – это свободное пространство между занятыми атомами узлами кристаллической решетки (рис.4.1).

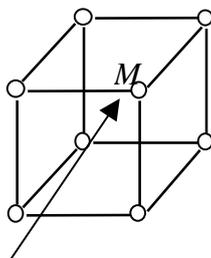


Рис.4.1. Междоузлие.

Собственный межузельный атом тоже может диффундировать из одного междоузлия в другое. Исчезнуть этот дефект может, либо выйдя на поверхность кристалла и построив кристаллическую решетку, либо встретившись с вакансией. При встрече с вакансией межузельный атом может встать на пустующее место в кристаллической решетке, которое он должен занимать в идеальном кристалле. В результате этого пара дефектов вакансия – межузельный атом исчезнет (аннигилирует). Возможен и обратный процесс. Под действием теплового возбуждения или вследствие облучения быстрыми частицами атом из узла кристаллической решетки может перейти в междоузлие, в результате чего рождаются два дефекта: вакансия и межузельный атом.

Другой тип точечных дефектов это примеси. Примесь – атом элемента, не входящего в состав идеального кристалла. Если он расположен в узле кристаллической решетки на месте атома другого элемента, входившего в состав идеального кристалла, то примесь называется примесью замещения. Если же примесь расположена в междоузлии, то она называется примесью внедрения. В реальных кристаллах всегда существуют примеси, попавшие в него в процессе роста кристалла. Так, например, наиболее чистые монокристаллы металлов содержат концентрацию примесей кислорода и азота на уровне нескольких ppm (part per million), то есть нескольких атомов на миллион атомов кристалла.

Примеси могут вводиться в состав кристалла целенаправленно для изменения его физических характеристик, например, легирование полупроводников.

4.2. Линейные дефекты

Линейные дефекты – дислокации, изменяют свойства кристалла в окрестности некой линии, вследствие чего и получили свое название. Дислокации бывают краевые и винтовые.

Линия краевой дислокации представляет собой линию обрыва атомной плоскости внутри кристалла (рис.4.2). Эта линия может замыкаться внутри кристалла, ограничивая некий фрагмент атомной плоскости, либо выходить концами на поверхность кристалла.

Наряду со своей линией дислокация характеризуется вектором Бюргерса \vec{b} - вектором смещения атома при обходе вокруг линии дислокации. Правила обхода мы продемонстрируем на примере контура $ABCDE$. Стартуя из точки A мы делаем пять шагов от атома к атому вниз до точки B , затем четыре шага вправо до точки C , потом пять (ровно столько же, сколько вниз) шагов вверх до точки D , и, наконец, четыре

(ровно столько же, сколько вправо) шага влево до точки E . В случае, когда линия дислокации не пронизывает наш контур, мы вернулись бы в исходную точку A . В рассматриваемом случае начальная и конечная точки обхода не совпадают, а вектор \vec{AE} их соединяющий и есть вектор Бюргера. В случае краевой дислокации он перпендикулярен линии дислокации.

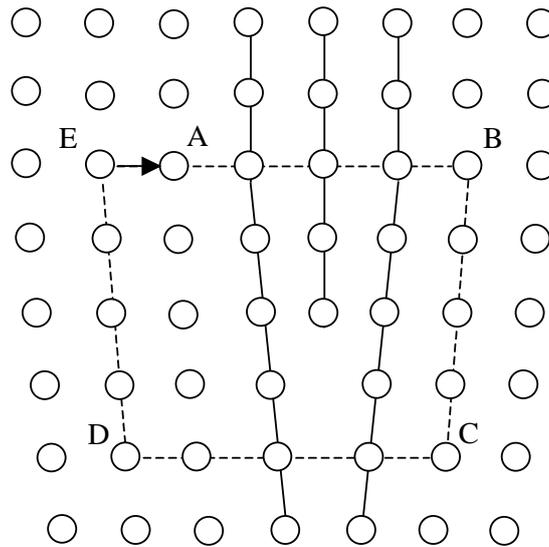


Рис.4.2. Краевая дислокация.

Легко убедиться, глядя на рис. 4.2, что вблизи линии дислокации имеют место деформация кристаллической решетки. Действительно, по одну сторону дислокации межатомные расстояния меньше, чем в идеальном кристалле, а по другую – больше.

Другой тип дислокации - это винтовая дислокация (рис.4.3). Мысленно разрежем кристалл плоскостью вплоть до некоторой линии – линии винтовой дислокации. Потом один берег разреза сместим параллельно этой линии на одно межатомное расстояние. При этом часть плоскости 1 окажется соединенной с частью плоскости 2, часть плоскости 2 – с плоскостью 3 и т.д. Вдали от линии дислокации получившаяся плоскость выглядит практически идеальной. Но вблизи линии дислокации кристаллическая решетка искажена, атомные плоскости образуют нечто типа винтовой лестницы (но без ступенек). При обходе вокруг линии винтовой дислокации по приведенному выше рецепту мы сместимся на межатомное расстояние вдоль линии дислокации. Таким образом, вектор Бюргера винтовой дислокации параллелен ее линии.

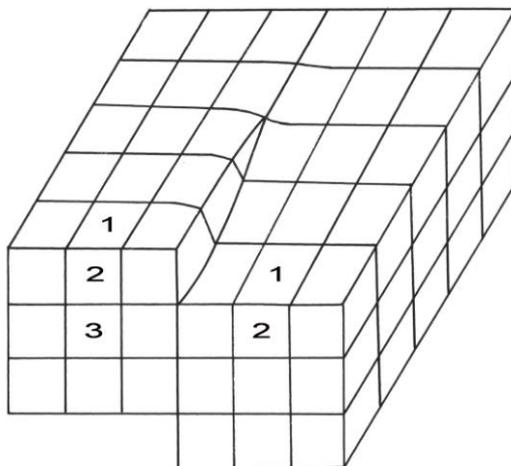


Рис.4.3. Винтовая дислокация.

Дислокации определяют прочностные характеристики кристалла. С их движением связана пластическая деформация, а с накоплением – образование трещин и разрушение. Но эти вопросы лежат за пределами данного курса.

Дислокации всегда присутствуют в реальных кристаллах. Характерная концентрация дислокаций составляет для металлов 10^{11} м^{-2} , а для диэлектриков 10^8 м^{-2} . Точку выхода дислокации на поверхность кристалла можно обнаружить методом травления. Травление (разрушение) кристалла начинается вблизи точек выхода дислокации, там, где велика энергия упругих искажений. В результате на поверхности кристалла возникают лунки, которые можно наблюдать в микроскоп.

4.3. Плоские дефекты

Самым заметным плоским дефектом является поверхность кристалла. Безусловно, физические характеристики вблизи поверхности отличаются от таковых в объеме кристалла. Это отличие, как правило, захватывает несколько межатомных расстояний в глубину. Проблемы, связанные с влиянием поверхности, ставятся все более актуальными по мере того, как современные технологии в электронике переходят от микронных толщин слоев к нанометровым.

На практике мы часто имеем дело с поликристаллами. Так, например, все окружающие нас металлические изделия являются поликристаллическими: они состоят из отдельных зерен – кристаллов, размером единицы – десятки микрон. Ориентация кристаллической решетки в зернах меняется случайным образом. Поэтому физические

свойства поликристалла могут быть изотропными несмотря на анизотропию свойств отдельного зерна. Границы зерен в поликристаллах и керамиках представляют собой плоские дефекты.

При росте большого кристалла оказывается, что он состоит из отдельных частей – кристаллитов, в которых кристаллическая решетка имеет различную ориентацию. Естественно, что граница между кристаллитами также является плоским дефектом. Если разориентация кристаллических решеток по разные стороны границы невелика, то границу называют малоугловой (рис.4.4).

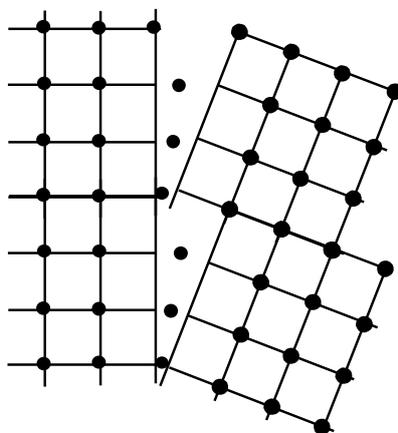


Рис.4.4. Малоугловая граница.

Как видно из рисунка, по мере расхождения кристаллических решеток в образующемся зазоре появляются новые атомные плоскости. Поэтому малоугловую границу можно представить, как ряд краевых дислокаций.

Еще один плоский дефект – плоскость двойникования изображен на рис.4.5. Кристаллическая решетка по одну сторону плоскости двойникования представляет собой зеркальное изображение кристаллической решетки, находящейся по другую сторону плоскости. При этом плоскость двойникования не должна быть плоскостью зеркальной симметрии решетки кристалла. В противном случае кристаллическая решетка перейдет сама в себя и никакого дефекта не возникнет. На рис.4.5 изображен срез ромбической кристаллической решетки. В случае кубической решетки кристаллические решетки по разные стороны плоскости совпали бы друг с другом.

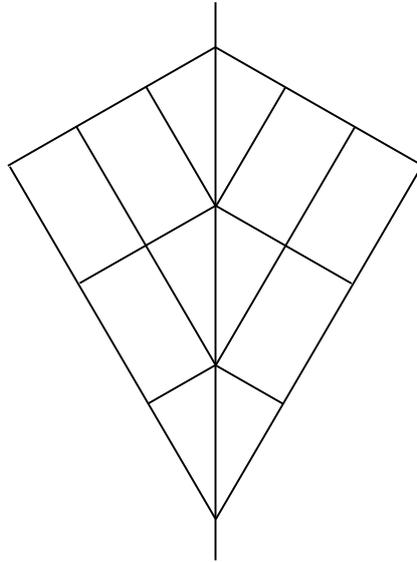


Рис.4.5. Плоскость двойникования.

4.4 Объемные (трехмерные) дефекты

К таковым относятся пустоты (поры) внутри кристаллической решетки, размеры которых намного превышают размер отдельной вакансии, и включения другого вещества. Часто при изготовлении кристаллов, содержащих атомы разных элементов, не удается соблюсти необходимого соотношения между элементами (например, 1:1). Тогда внутри кристаллической решетки соединения, отвечающего искомому соотношению элементов 1:1, возникают включения объемной кристаллической решетки другого химического соединения, состоящего из тех же элементов, но в другом соотношении (например, 2:1).

5. Энергия связи кристалла

Приступим к изучению связей между атомами (ионами), которые приводят к возникновению кристаллического состояния. Отметим с самого начала, что в их основе лежит электромагнитное взаимодействие. Гравитационное взаимодействие слишком слабо, а сильное и слабое взаимодействия являются короткодействующими и несущественными на атомных масштабах расстояний между взаимодействующими частицами.

5.1. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса

Начнем с наиболее слабого взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Благодаря этому взаимодействию кристаллизуются благородные газы (He, Ne, Ar и т.д.), а также возникают молекулярные кристаллы (H_2 , N_2 , O_2). Кристалл называют молекулярным, если расстояние между соседними молекулами в нем намного превосходит расстояние между атомами в молекуле, то есть если можно однозначно выделить отдельные молекулы. Например, кристалл NaCl не является молекулярным, так как расстояние от атома натрия до шести соседних атомов хлора одинаково, однозначно выделить молекулу NaCl нельзя.

В силу слабости взаимодействия Ван-дер-Ваальса температуры плавления и кипения веществ, молекулы которых связаны данным взаимодействием, низки (смотрите таблицу 5.1.). Температуры приведены для атмосферного давления.

Табл.5.1

| Молекула | $T_{пл}$ К | $T_{кип}$ К |
|----------|------------|-------------|
| He | 1,8 | 4,2 |
| H_2 | 14 | 20 |
| Ne | 25 | 27 |
| O_2 | 54 | 90 |
| N_2 | 63 | 77 |

Какова же природа взаимодействия Ван-дер-Ваальса? Приведенные в таблице молекулы, входящие в состав кристаллов, в силу их симметрии не обладают электрическим дипольным моментом \vec{p} . Другими словами, среднее значение момента равно нулю $\langle \vec{p} \rangle = 0$. Но существуют флуктуации этой величины: в один момент времени $\vec{p} \neq 0$ и смотрит в одну сторону, в другой момент времени – в другую. После усреднения данной величины получаем нулевое значение:

$$\langle \vec{p} \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{T} \int_0^T \vec{p}(t) dt \right) = 0. \quad (5.1)$$

Рассмотрим диполь-дипольное взаимодействие между двумя молекулами в случае, когда расстояние между молекулами намного превосходит их размеры, и диполи можно считать точечными:

$$\begin{aligned} W_{d-d}(t) &= -\vec{p}_1(t) \vec{E}_2(t) = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t)) r_{12}^2 - 3(\vec{p}_1(t), \vec{r}_{12})(\vec{p}_2(t), \vec{r}_{12})}{r_{12}^5}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где $\vec{p}_i(t)$, $i=1, 2$ – значение дипольного момента i -ой молекулы в момент времени t ; $\vec{E}_2(t)$ – поле, созданное вторым диполем в месте расположения первого, \vec{r}_{12} – радиус вектор, соединяющий диполи.

Нас интересует среднее по времени значение энергии взаимодействия $\langle W_{d-d} \rangle$. В формуле (5.2) зависящими от времени величинами являются только моменты молекул. Нам необходимо усреднить произведение компонент дипольных моментов молекул, то есть вычислить средние типа $\langle p_{1x}(t) p_{2x}(t) \rangle$ или $\langle p_{1x}(t) p_{2y}(t) \rangle$ и т.д.

Если флуктуации дипольных моментов происходят независимо, то среднее от произведения равно произведению средних значений и в нашем случае – нулю.

Чтобы получить ненулевое значение $\langle W_{d-d} \rangle$ необходимо учесть, что поле первого диполя поляризует второй диполь (и наоборот). Действительно, под действием поля $\vec{E}_2(t)$ первый дипольный момент получает добавку к своему значению $\vec{p}_1^{(0)}(t)$, которое он имел в отсутствие диполь-дипольного взаимодействия:

$$\vec{p}_1(t) = \vec{p}_1^{(0)}(t) + \chi\epsilon_0 \vec{E}_2(t), \quad (5.3)$$

где χ – поляризуемость молекулы, которую мы для простоты считаем изотропной. При подстановке (5.3) в (5.2) и усреднении по времени мы получаем ненулевое значение, поскольку

$$\langle W_{d-d} \rangle = -\chi\epsilon_0 \langle E_2^2(t) \rangle \neq 0.$$

Учитывая, что

$$\vec{E}_2(t) = \frac{3\vec{r}_{12}(\vec{p}_2(\vec{t}), \vec{r}_{12}) - r_{12}^2 \vec{p}_2(t)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^5} \propto \frac{1}{r_{12}^3}, \quad (5.4)$$

получаем окончательное выражение для потенциальной энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия

$$W_{B-B}(\vec{r}_{12}) = \langle W_{d-d} \rangle = -\frac{A}{r_{12}^6}, \quad (5.5)$$

где $A = \text{const} > 0$. Знак минус отвечает притяжению между молекулами на больших расстояниях.

Если между молекулами существовало бы только взаимодействие Ван-дер-Ваальса, то они слиплись бы друг с другом. Но этого не происходит, так как по мере их сближения электронные оболочки молекул начинают перекрываться и между ними возникает отталкивание, сила которого резко нарастает с уменьшением расстояния r_{12} между центрами молекул.

К сожалению, невозможно получить простую зависимость потенциальной энергии отталкивания от r_{12} , исходя из микроскопических соображений, как это получилось с взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Необходимо решить задачу о распределении электронов вокруг ядер при заданном r_{12} , то есть решить уравнение Шредингера для случая многоэлектронных молекул. Это возможно только численными методами.

Поэтому еще в те времена, когда вычислительная техника не была так могущественна, было предложено несколько феноменологических (не обоснованных микроскопически) выражений для потенциальной энергии W_{omm} отталкивания атомов и молекул. Мы познакомимся с двумя из них. Это потенциал Леннарда-Джонса

$$W_{omm} = \frac{B}{r_{12}^{12}}, \quad (5.6)$$

где $B > 0$, и потенциал Борна-Майера

$$W_{omm} = C \exp[-r_{12} / \rho]. \quad (5.7)$$

Константы B , C и ρ находятся из наилучшего согласия с экспериментальными данными или результатами численных расчетов. Потенциалы (5.6) и (5.7) являются модельными, можно было бы выбрать и другие интерполяции экспериментальных кривых. По моему убеждению,

степень r^{12} (а не r^{11} или r^{13}) была выбрана для более простой замены переменной $z = r^6$ в суммарной потенциальной энергии $W_{1,2} = W_{B-B} + W_{omn}$. Вид ее изображен на рис.5.1.

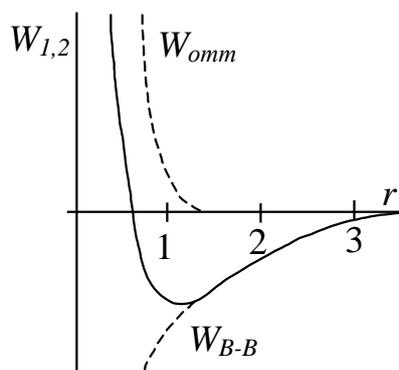


Рис.5.1. Потенциальная энергия взаимодействия между атомами.

Расстояние r_{\min} , отвечающее минимуму потенциальной энергии, и есть характерное расстояние между молекулами в кристалле, а величина $|W_{\min}| \sim 0,1$ эВ есть характерная энергия связи двух молекул. Чтобы рассчитать энергию кристалла, необходимо, вообще говоря, учесть парные взаимодействия всех молекул друг с другом. Поскольку взаимодействия (5.5)–(5.7) быстро спадают с расстоянием (быстрее, чем r_{12}^{-3} , так чтобы $\int d^3\vec{r}W(\vec{r})$ сходился), можно ограничиться взаимодействием ближайших соседей. Перейдем теперь к другим типам связей.

5.2. Ионная связь

Ионная связь возникает между противоположно заряженными ионами за счет кулоновского взаимодействия. При этом считают, обычно, что ионы являются жесткими, то есть не поляризуются под действием электрического поля. Это приближение лучше всего применимо (да и то только качественно) к щелочногалогидным $A_I B_{VII}$ соединениям, состоящим из щелочного металла (первая группа таблицы Менделеева) и галогена (седьмая группа таблицы Менделеева): NaCl, KI, RbBr и т.д. При этом полагают, что единственный электрон, расположенный на внешней оболочке атома щелочного металла, перешел на атом галогена, в результате чего возникло два разноименных иона, например, Na^+ и Cl^- . На самом деле, перенос электрона никогда не бывает полным, и необходимо решать уравнение Шредингера для определения ψ -функции электрона.

В рассматриваемом грубом приближении потенциальная энергия кулоновского взаимодействия жестких ионов имеет вид

$$W_{кул} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j>i} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}, \quad (5.8)$$

где e - элементарный заряд, r_{ij} - расстояние между i -м и j -м ионами, Z_i - безразмерный заряд иона в единицах e . В случае кубической кристаллической решетки можно обезразмерить r_{ij} , разделив r_{ij} на длину ребра куба a : $\rho_{ij} = r_{ij} / a$. Тогда

$$W_{кул} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{i,j>i} \frac{Z_i Z_j}{\rho_{ij}}, \quad (5.9)$$

где стоящая в правой части сумма представляет собой постоянную Маделунга, общую для группы кристаллов, имеющих одинаковую валентность ионов и тип кристаллической решетки. Конечно, вести расчет этой суммы надо очень аккуратно: если мы просуммируем по ионам одного знака, то получим $+\infty$; если по ионам разных знаков, то $-\infty$. А как их складывать между собой? Поэтому существуют специальные методы суммирования: выделяются последовательно вложенные друг в друга многогранники, суммарный заряд которых равен нулю. В этом случае процедура суммирования дает правильный ответ.

Только кулоновской энергии недостаточно для получения правильной картины упорядочения в ионном кристалле. Любая чисто кулоновская система неустойчива: разноименные заряды стремятся слипнуться, а одноименные – разбежаться. Наряду с дальнедействующим кулоновским взаимодействием необходимо учесть короткодействующее отталкивание ионов, возникающее при перекрытии их электронных оболочек, в виде (5.6) или (5.7): $W = W_{кул} + W_{отт}$.

В таблице 5.2. приведены температуры плавления и кипения для двух щелочногалоидных соединений.

Табл.5.2

| Соединения | $T_{пл}$ К | $T_{кип}$ К |
|------------|------------|-------------|
| NaCl | 1074 | 1763 |
| CsI | 976 | 1523 |

5.3. Ковалентная связь

Что же происходит в соединениях типа $A_{II}B_{VI}$ (CaO) и $A_{III}B_V$ (InSb), которые образованы представителями более близких друг к другу групп таблицы Менделеева? Перенос электрона от А к элементу В становится все менее и менее полным по мере сближения групп, и дополнительный максимум электронной плотности возникает между ядрами двух элементов. Такая связь называется ионно-ковалентной, причем степень ковалентности растет по мере сближения групп. Чисто ковалентная связь возникает между одинаковыми атомами, например, в молекулах H_2 , O_2 , N_2 и т.д. и в кристаллах элементов IV группы таблицы Менделеева. При образовании такой связи перенос заряда от атома к атому в силу симметрии отсутствует, атомные волновые функции электронов внешних оболочек полностью перестраиваются, то есть форма орбиталей меняется коренным образом..

Например, в алмазе каждый атом углерода расположен в центре правильного тетраэдра, образованного соседними атомами. В отдельном атоме углерода, имеющем электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, из четырех валентных электронов два 2s-электрона распределены сферически симметрично вокруг ядра (рис.5.2а), а две 2p-орбитали имеют вид гантелей (рис.5.2б).

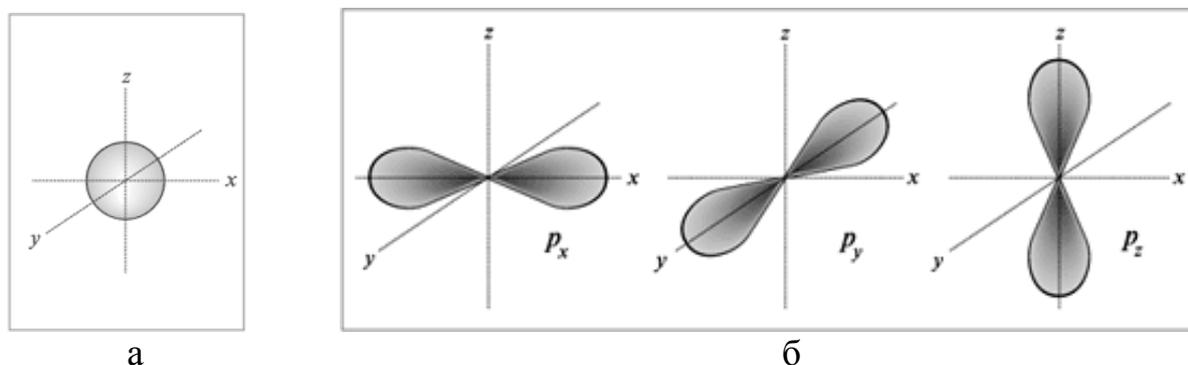


Рис.5.2.

В алмазе происходит, как говорят химики, sp^3 -гибридизация этих орбиталей, а говоря на языке физики, изменение волновых функций валентных электронов и перераспределение электронной плотности. Возникшие орбитали изображены на рис.5.3. Происходит перекрытие электронных облаков соседних атомов вдоль отрезка, связывающего ядра соседних атомов.

Образование такой ковалентной связи можно количественно описать только путем численного решения соответствующего уравнения Шредингера, чем занимается квантовая химия. Энергия атомов в

результате образования такой связи понижается, на величину порядка 1 эВ, что и приводит к кристаллизации системы атомов при понижении температуры.

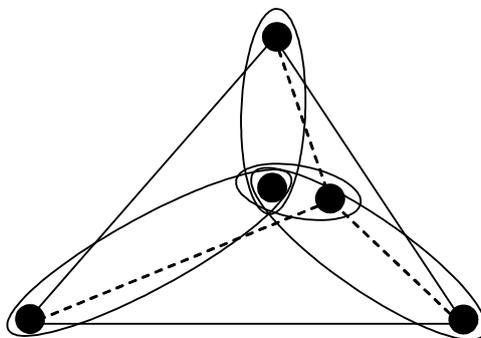


Рис.5.3.

Рассмотрим теперь другую разновидность углерода – графит. Это слоистое соединение, состоящее из атомных плоскостей–слоев, которые связаны между собой слабым взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Именно этим обусловлена легкая отслаиваемость грифеля карандаша. В плоскости слоя атомы углерода образуют шестиугольные соты (рис.5.4).

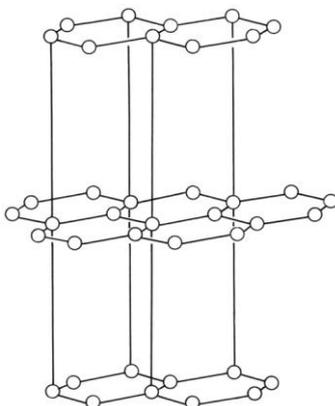


Рис.5.4. Кристаллическая решетка графита.

Легко видеть, что каждый атом в слое связан с тремя, а не с четырьмя, как в алмазе, соседними атомами. Дело в том, что в графите происходит sp^2 -гибридизация с образованием трех видоизмененных орбиталей, направленных к соседним атомам, как и в алмазе. А одна p-орбиталь, перпендикулярная слою, сохраняет свой атомный вид (рис.5.5).

Все четные и все нечетные атомные слои расположены строго друг над другом, четные слои сдвинуты относительно нечетных так, что

вершина шестиугольника четного слоя находится строго под центром шестиугольника нечетного слоя (рис.5.4).

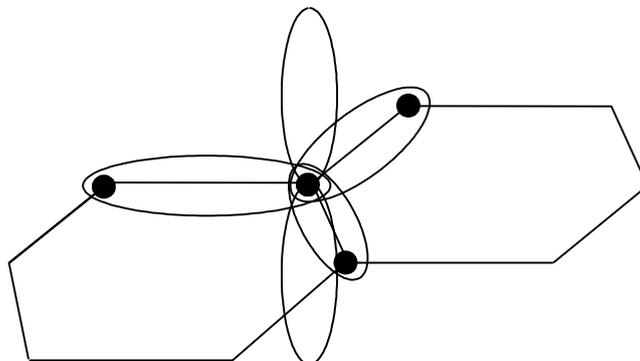


Рис.5.5.

Упражнение: найти примитивные векторы трансляции для решетки графита.

Углерод имеет огромное многообразие модификаций. Если отщепить одну атомную плоскость-слой от графита (это удастся сделать даже с помощью скотча), то получится двухмерная разновидность углерода – графен. Он обладает уникальными электронными свойствами, за исследование которых К. Новоселов и А.°Гейм (получившие образование в России и работавшие в Манчестере, Великобритания) были удостоены в 2010 г. Нобелевской премии. Если «свернуть» из части листа графена цилиндр диаметром порядка 1 нм, то получится однослойная углеродная нанотрубка (рис.5.6). Для создания полусфер, замыкающих ее концы, необходимо заменить часть шестиугольников пятиугольниками. Это позволит изогнуть атомную плоскость сразу в двух направлениях.

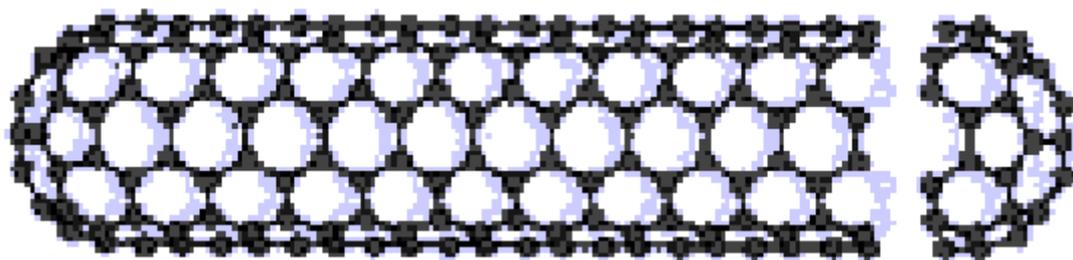


Рис.5.6. Нанотрубка.

Если соединить две полусферы можно получить фуллерен C_{60} . По виду эта молекула точно подобна футбольному мячу: если в вершину каждого из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников оболочки мяча поместить атом углерода, то возникнет молекула – «мяч» с диаметром 0,708 нм (рис.5.7). При понижении температуры такие молекулы образуют молекулярный кристалл C_{60} с ГЦК-решеткой.

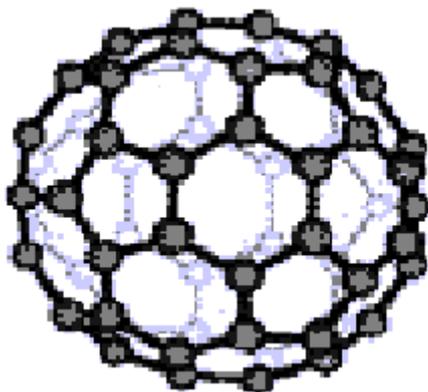


Рис.5.7. Фуллерен.

В заключении приведем таблицу температур плавления и кипения для полупроводников IV группы таблицы Менделеева

Табл.5.3

| Элемент | $T_{пл}$ К | $T_{кип}$ К |
|---------|------------|-------------|
| Ge | 510 | 3120 |
| Si | 1688 | 3573 |
| графит | - | 4473* |

* - при атмосферном давлении графит переходит из газообразного состояния сразу в твердое (сублимация).

5.4. Металлическая связь

В металлах электроны внешних оболочек атомов не локализованы на отдельных атомах, а коллективизированы, их волновая функция отлична от нуля во всем кристалле, чем и обусловлена высокая проводимость металлов. Ядра атомов с электронами внутренних оболочек образуют кристаллическую ионную решетку, «омываемую» этой электронной жидкостью. Если атомы металла далеки друг от друга (например, в газообразной фазе), то каждый электрон локализован на конкретном атоме и эта фаза является диэлектрической.

За счет чего возникает выигрыш в энергии при создании конденсированного проводящего состояния? Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, характерный импульс электрона можно оценить как $p \sim \hbar/a$, где a – размер области, в которой локализован электрон. Если это отдельный атом, то $a \sim 1\text{Å}$, а если волновая функция электрона отлична от нуля во всем кристалле, то a – размер кристалла. Поэтому при делокализации характерный импульс, а, следовательно, и кинетическая энергия электрона уменьшается на много порядков, что дает выигрыш в энергии порядка 1эВ/электрон. Как мы увидим позже, ситуация осложняется с учетом принципа запрета Паули, но качественно приведенная картина верна. Ниже даны характерные температуры плавления и кипения металлов.

Табл.5.4

| Элемент | $T_{пл}$, К | $T_{кип}$, К |
|---------|--------------|---------------|
| Hg | 234 | 630 |
| Na | 371 | 1160 |
| W | 3690 | 5950 |

6. Теория упругости

6.1. Введение

При рассмотрении механического движения твердого тела часто используют модель абсолютно твердого тела, то есть такого тела, которое не меняет своей формы в результате действия на него внешних сил. Конечно, это абстракция, реальные тела, пусть не очень сильно, изменяют свою форму. Это изменение может быть упругим или пластичным. В первом случае тело восстанавливает свою первоначальную форму после прекращения действия на него внешних сил. Во втором случае восстановление первоначальной формы не происходит (вспомним пластилин). Реальная деформация содержит и упругую, и пластическую составляющие. Но если внешние воздействия достаточно слабы, пластической составляющей можно пренебречь. Именно такую ситуацию мы будем исследовать в данном курсе.

В случае сильного воздействия изменения формы тела становятся необратимыми (вспомним, как ломаются игрушки). Процессы разрушения описывает теория разрушения, которой мы не будем касаться.

При изложении теории упругости мы будем исходить из приближения сплошной среды, то есть пренебрегать дискретностью атомной структуры твердого тела. Такое приближение хорошо работает в макроскопической физике, когда все характерные размеры задачи намного превосходят атомный масштаб.

6.2. Вектор смещения и тензор деформации

Начнем изучение теории упругости со знакомства с ее терминологией. Рассмотрим тело, на которое не действуют другие тела. Выделим в нем материальную точку (т. A). Её положение в декартовой ортогональной системе координат задается радиус-вектором \vec{r} (рис.6.1).

Под воздействием внешних сил тело деформируется, и выделенная нами материальная точка займет положение A' , задаваемое радиус-вектором \vec{r}' .

Величина

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} \quad (6.1a)$$

представляет собой вектор смещения точки A вследствие деформации. В тензорных обозначениях (смотри Приложение 1) выражение 6.1a принимает вид

$$u_i = x'_i - x_i, \quad (6.1b)$$

где u_i , x'_i и x_i ($i=1, 2, 3$) – компоненты векторов \vec{u} , \vec{r}' и \vec{r} соответственно.

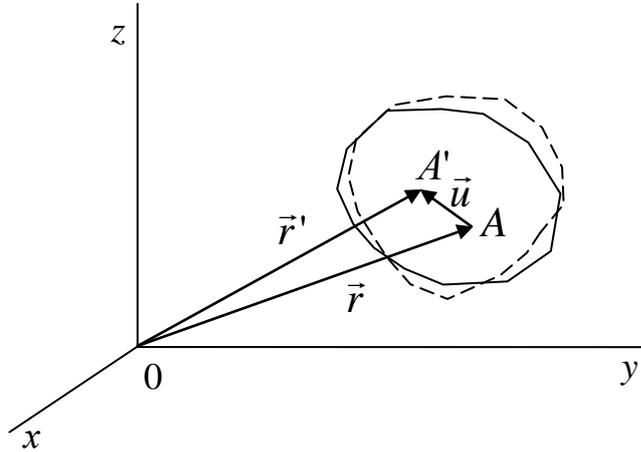


Рис.6.1.

Поскольку различные материальные точки тела, вообще говоря, смещаются по-разному, то u_i есть функция первоначального положения точки $u_i = u_i(\vec{r}) = u_i(x_j)$. Именно положение материальной точки в недеформированном теле является ее «паспортом», по которому мы отличаем одну материальную точку от другой.

Чтобы ввести понятие тензора деформации, рассмотрим две близкие материальные точки с координатами $x_i^{(1)}$ и $x_i^{(2)}$. Величина dx_i равна

$$dx_i = x_i^{(2)} - x_i^{(1)}. \quad (6.2)$$

Расстояние dl , разделяющее эти точки, равно

$$dl^2 = dx_i \cdot dx_i = (dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2, \quad (6.3)$$

формула (6.3) записана с учетом соглашения о суммировании.

В деформированном теле координаты этих же материальных точек равны, соответственно, $x'_i^{(1)}$ и $x'_i^{(2)}$,

$$dx'_i = x'_i^{(2)} - x'_i^{(1)}, \quad (6.4)$$

а расстояние dl' между точками равно

$$(dl')^2 = dx'_i \cdot dx'_i. \quad (6.5)$$

Смещения точек равны

$$u_i^{(1)} = x_i'^{(1)} - x_i^{(1)}, \quad u_i^{(2)} = x_i'^{(2)} - x_i^{(2)}. \quad (6.6)$$

Введем величину разности векторов смещений двух близких точек

$$du_i = u_i^{(2)} - u_i^{(1)}. \quad (6.7)$$

Вспоминая, что величины u_i являются функциями переменных x_j , выразим дифференциал du_i как

$$du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j. \quad (6.8)$$

Напоминаем, что по j ведется суммирование.

Находя $x_i'^{(1)}$ и $x_i'^{(2)}$ из уравнений (6.6) и подставляя их в формулу (6.4), получаем

$$dx_i' = dx_i - du_i = dx_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j. \quad (6.9)$$

Теперь подставим получившееся выражение в формулу (6.5):

$$\begin{aligned} (dl')^2 &= \left(dx_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j \right) \left(dx_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k \right) = \\ &= dx_i \cdot dx_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_i dx_j + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_j dx_k. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Заменяя немой индекс i во втором слагаемом в правой части уравнения (6.10) на индекс k , а в третьем слагаемом – на индекс j (немой индексом может быть любая не использованная в данном одночлене буква), получаем с учетом соотношения (6.3)

$$(dl')^2 = (dl)^2 + 2u_{jk} dx_j dx_k, \quad (6.11)$$

где тензор второго ранга u_{jk} , по определению равный

$$u_{jk} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_k}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right], \quad (6.12)$$

есть тензор деформации. Легко видеть, что компоненты этого тензора являются безразмерными величинами, а сам тензор симметричен по своим индексам, то есть

$$u_{jk} = u_{kj}. \quad (6.13)$$

В дальнейшем мы ограничимся случаем $|u_{ik}| \ll 1$, когда последним слагаемым в правой части (6.12) можно пренебречь.

Остановимся теперь на физическом смысле тензора деформации. Он характеризует относительное изменение размеров тела вследствие деформации и является ее мерой. Действительно, пусть величина смещения u_i велика, но одинакова для всех точек тела. Это соответствует параллельному переносу тела на вектор \vec{u} без какой-либо деформации. Так что величина вектора смещения не может характеризовать величину деформации.

Деформация возникает, если разные точки тела смещаются по-разному. Мы характеризуем деформацию разностью смещений точек, разделенных единичным отрезком, который параллелен одной из осей координат.

Выделим вблизи некоторой точки тела бесконечно малый параллелепипед с ребрами, параллельными осям системы координат. Диагональные компоненты тензора u_{ik} u_{11} , u_{22} и u_{33} характеризуют относительное растяжение или сжатие параллелепипеда вдоль осей 1, 2 и 3 соответственно, причем при растяжении диагональная компонента принимает положительное значение, а при сжатии - отрицательное.

Недиагональные компоненты тензора u_{ik} описывают сдвиговые деформации (рис.6.2). При такой деформации смещение точек тела происходит вдоль одной оси (например, x), а величина смещения зависит от другой координаты (например, y).

Симметричный тензор второго ранга может быть приведен к диагональному виду выбором ортогональной системы координат. В такой системе координат деформацию вблизи выбранной точки тела можно представить в виде суперпозиции растяжений (сжатий) вдоль трех осей координат. Поскольку в общем случае тензор деформации меняется от точки к точке, будет меняться от точки к точке и выделенная система координат, то есть нельзя указать такую систему координат, в которой

тензор деформации будет диагонален во всех точках деформируемого тела. В частном случае такая ситуация возможна.

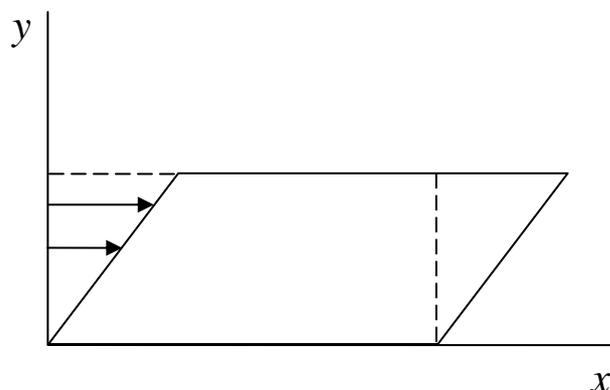


Рис.6.2.

След u_{ii} тензора u_{ik} представляет собой скалярную величину ($u_{ii} = u_{11} + u_{22} + u_{33}$), которая характеризует изменение бесконечно малого объема dV , выбранного вблизи некоторой точки тела, вследствие деформации:

$$dV' = dV(1 + u_{ii}(\vec{r})), \quad (6.14)$$

где \vec{r} - радиус-вектор точки. Слагаемыми, содержащими компоненты тензора деформации во второй и более высоких степенях, мы пренебрегаем в силу их малости ($|u_{ik}| \ll 1$).

6.3. Тензор упругих напряжений

Внешние силы, действующие на деформируемое тело со стороны других тел, можно разделить на поверхностные - приложенные к поверхности деформируемого тела, и объемные - действующие на каждый элемент деформируемого тела.

К первому типу относится большинство короткодействующих сил электромагнитной природы (силы реакции опоры или подвеса, силы трения, силы давления газа и жидкости), которые возникают при перекрытии электронных оболочек атомов взаимодействующих тел (или тела и среды), что возможно только на поверхности деформируемого тела.

К объемным силам относится сила тяжести: гравитационное поле Земли действует на каждый элемент деформируемого тела. Объемная сила действует со стороны внешнего электрического поля на тело, обладающее ненулевой объемной плотностью электрического заряда.

Выберем бесконечно малый объем внутри деформируемого тела. На этот объем действуют объемные внешние силы, а также внутренние силы со стороны соседних элементов тела. Эти короткодействующие внутренние силы, приложенные к поверхности выделенного объема, и называют силами упругости.

Рассмотрим бесконечно малый участок поверхности выделенного нами объема (рис.6.3)

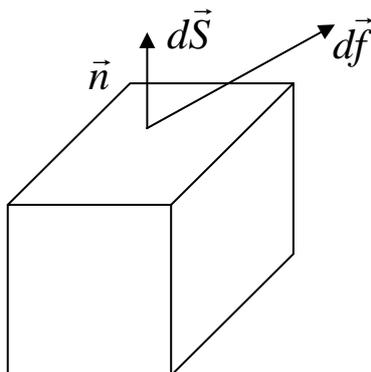


Рис.6.3.

Вектор dS_i равен по модулю площади участка поверхности и направлен параллельно вектору внешней (направленной из объема наружу) нормали к этому участку поверхности.

На выделенный участок поверхности со стороны соседнего элемента тела действует бесконечно малая сила упругости df_i . Её величина пропорциональна площади участка поверхности, к которому она приложена, и зависит от его ориентации. Прямо пропорциональная зависимость вектора df_i от вектора dS_i описывается тензором второго ранга σ_{ji} :

$$df_j = \sigma_{ji} dS_i. \quad (6.15)$$

Тензор σ_{ji} есть тензор упругих напряжений. Компоненты тензора σ_{jk} в СИ измеряются в паскалях [Па], то есть в единицах измерения давления.

Суммарная сила упругости, приложенная к некоторому объему, расположенному внутри деформируемого тела, равна

$$f_i = \oint_S df_i = \oint_S \sigma_{ik} dS_k, \quad (6.16)$$

где интеграл берется по замкнутой поверхности выбранного объема. Используя обобщенную теорему Остроградского-Гаусса, получаем

$$f_i = \int_V \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV, \quad (6.17)$$

где интеграл берется по выбранному объему.

В случае бесконечно малого объема dV интегрирование можно опустить. Тогда

$$df_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV. \quad (6.18)$$

Получим теперь уравнение динамики для бесконечно малого объема dV , выделенного вблизи точки тела с координатами x_j . Его масса dm равна ρdV , где ρ - плотность тела. Поскольку мы исследуем динамику выделенной частицы тела, а одна частица отличается от другой координатами в недеформированном теле, то вектор смещения $u_i(t, x_j)$ следует дифференцировать по времени t (для нахождения скорости и ускорения частицы) при неизменных координатах x_j :

$$a_i(t, x_j) = \frac{\partial^2 u_i(t, x_j)}{\partial t^2} \equiv \ddot{u}_i(t, x_j). \quad (6.19)$$

При записи уравнения динамики учтем только одну объемную силу – силу тяжести $df_i^{\text{тяж}} = dm g_i = \rho g_i dV$, где g_i - ускорение свободного падения. Окончательно уравнение динамики примет вид

$$dm \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV + \rho g_i dV,$$

или после сокращения на dV

$$\rho \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho g_i. \quad (6.20)$$

При $\ddot{u}_i = 0$ оно переходит в уравнение статики

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho g_i = 0. \quad (6.21)$$

Можно рассмотреть момент сил упругости, действующий на выделенный объем. Поскольку силы упругости приложены к поверхности этого объема, момент сил должен выражаться через интеграл по замкнутой поверхности выделенного объема. Это требование выполняется, если тензор σ_{ik} симметричен, то есть

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}. \quad (6.22)$$

Чтобы с помощью уравнения (6.21) найти статические упругие напряжения в деформированном теле, нам необходимы граничные условия, связывающие значения компонент тензора упругих напряжений на поверхности тел с внешними силами, действующими на тело.

С этой целью рассмотрим бесконечно малый цилиндр, граничащий с поверхностью тела. Одно из его оснований расположено на поверхности тела (рис.6.4).

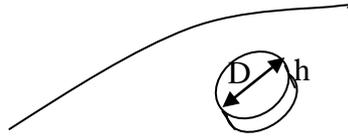


Рис.6.4.

Пусть диаметр цилиндра D намного превосходит его высоту h ($D \gg h$). В этом случае масса цилиндра, его боковая поверхность и приложенные к ней силы упругости, пропорциональные h , являются бесконечно малыми более высокого порядка и ими можно пренебречь. Уравнение динамики для цилиндра примет вид

$$df_i^{\text{внеш}} + df_i = 0, \quad (6.23)$$

где $df_i^{\text{внеш}}$ - внешняя сила, приложенная к основанию цилиндра, совпадающему с поверхностью, а df_i - сила упругости, приложенная к противоположному основанию, расположенному внутри тела, $df_i = \sigma_{ik} dS_k$. Заметим, что нормаль к «внутреннему» основанию цилиндра антипараллельна внешней нормали n_k к поверхности тела в данном месте. Тогда $dS_k = -dSn_k$. Подставляя df_i в виде $df_i = -\sigma_{ik} dSn_k$ в уравнение (6.23) и деля получившееся уравнение на dS , получаем граничное условие

$$\sigma_{ik} n_k = P_i, \quad (6.24)$$

где $P_i \equiv \frac{df_i^{\text{внеш}}}{dS}$ - поверхностная плотность внешних сил, выражаемая в паскалях.

Зная форму тела и приложенные к нему внешние силы, с помощью соотношений (6.21) и (6.24) можно найти статические упругие напряжения в теле, хотя расчеты могут оказаться отнюдь не простыми.

6.4. Закон Гука

Как же, зная упругие напряжения в теле, найти его деформацию? В области малых деформаций ($|u_{ik}| \ll 1$) справедлив закон Гука, устанавливающий линейную связь между компонентами тензора деформации и компонентами тензора упругих напряжений.

Как известно (Приложение 1), такая связь осуществляется тензором четвертого ранга

$$\sigma_{ik} = \lambda_{iklm} u_{lm}, \quad (6.25)$$

или

$$u_{ik} = c_{iklm} \sigma_{lm}, \quad (6.26)$$

где λ_{iklm} - тензор упругих модулей, измеряемых в Па, а c_{iklm} - тензор упругих податливостей, измеряемых в Па⁻¹. В силу симметричности тензоров u_{ik} и σ_{ik} тензор λ_{iklm} (c_{iklm}) обладает следующими свойствами симметрии

$$\lambda_{iklm} = \lambda_{kil m} = \lambda_{ikml}. \quad (6.27)$$

Кроме того, из термодинамического рассмотрения следует, что

$$\lambda_{iklm} = \lambda_{lmik}. \quad (6.28)$$

В силу указанной симметрии в самом общем случае из 81 компоненты тензора четвертого ранга только 21 компонента является независимой. Предоставляем читателю выписать их в качестве упражнения.

Наличие в системе дополнительной симметрии уменьшает число независимых компонент тензора. В частности, изотропное тело, упругие свойства которого одинаковы по всем направлениям, характеризуется только двумя упругими модулями: модулем всестороннего сжатия K и модулем сдвига μ . Первый определяется как

$$K^{-1} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (6.29)$$

где V - объем тела, P - давление, а T - температура. В случае всестороннего сжатия тела (газом или жидкостью) $\sigma_{ik} = -P\delta_{ik}$ (δ_{ik} - символ Кронекера).

Закон Гука для изотропного тела приобретает вид

$$\sigma_{ik} = K u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} u_{ll} \delta_{ik} \right). \quad (6.30)$$

Выражая компоненты тензора деформации u_{ik} через компоненты тензора упругих напряжений, получаем

$$u_{ik} = \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3} \sigma_{ll} \delta_{ik} \right) + \frac{1}{9K} \sigma_{ll} \delta_{ik}. \quad (6.31)$$

Рассмотрим теперь анизотропные кристаллические среды. Закон Гука в них дается формулами (6.25) и (6.26). Кристаллы триклинной сингонии (с трехклинной решеткой Бравэ) характеризуются 21 упругим модулем. По мере увеличения числа точечных элементов симметрии кристалла, число независимых упругих модулей уменьшается (смотри таблицу 6.1).

Таблица 6.1

| № | Сингония | Число независимых упругих модулей |
|---|----------------|-----------------------------------|
| 1 | Триклинная | 21 |
| 2 | Моноклиная | 13 |
| 3 | Ромбическая | 9 |
| 4 | Тетрагональная | 6 или 7 |
| 5 | Тригональная | 6 или 7 |
| 6 | Гексагональная | 5 |
| 8 | Кубическая | 3 |

Упражнение. Проследить связь между элементами точечной симметрии и числом независимых упругих модулей, используя тот факт, что компоненты тензора четвертого ранга (как и любого тензора) преобразуются как произведения соответствующих координат (см. Приложение 1).

Обращаем внимание, что наиболее симметричные кубические кристаллы характеризуются тремя упругими модулями, и симметрия их упругих свойств отличается от таковой для изотропной среды.

Для эквивалентности упругих свойств кубического кристалла и изотропной среды необходимо, чтобы выполнялось дополнительное соотношение между тремя независимыми упругими модулями ($\lambda_{1111} - \lambda_{1122} - 2\lambda_{1212} = 0$). Поскольку это соотношение не следует ни их симметрии, ни из каких-либо физических законов, оно в реальных кристаллах может выполняться только случайно.

6.5. Растяжение стержней из изотропного материала

Стержнем называют тело цилиндрической формы, у которого длина образующей цилиндра намного превосходит линейные размеры его поперечного сечения (рис.6.5).

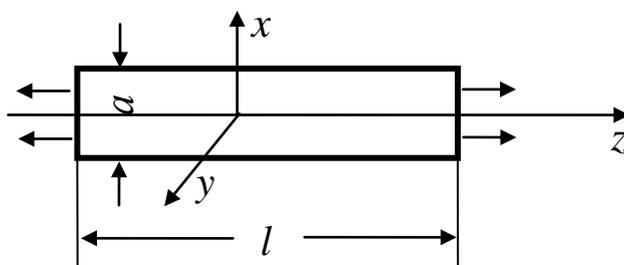


Рис.6.5.

Будем растягивать стержень, прикладывая внешние усилия к торцам стержня (например, приклеив их к удаляющимся друг от друга «щекам» тисков). В силу соотношения $l \gg a$ (рис.6.5) можно считать, что значения компонент тензора упругих напряжений σ_{ik} одинаковы во всех точках поперечного сечения стержня.

Поскольку к боковой поверхности не приложены внешние силы, граничное условие (6.24) приобретает вид:

$$\sigma_{i1}n_1 + \sigma_{i2}n_2 = 0, \quad (6.32)$$

где n_1 и n_2 - две компоненты нормали к боковой поверхности. Поскольку в разных точках боковой поверхности величины n_1 и n_2 изменяются от -1 до 1 (рис.6.6), причем $n_1^2 + n_2^2 = 1$, то для того, чтобы уравнение (6.32) было справедливо во всех точках боковой поверхности, необходимо и достаточно, чтобы $\sigma_{i1} = \sigma_{i2} = 0$, $i=1, 2, 3$. Таким образом, пять из шести независимых компонент тензора σ_{ik} равны нулю: $\sigma_{11} = \sigma_{12} = \sigma_{22} = \sigma_{31} = \sigma_{32} = 0$.

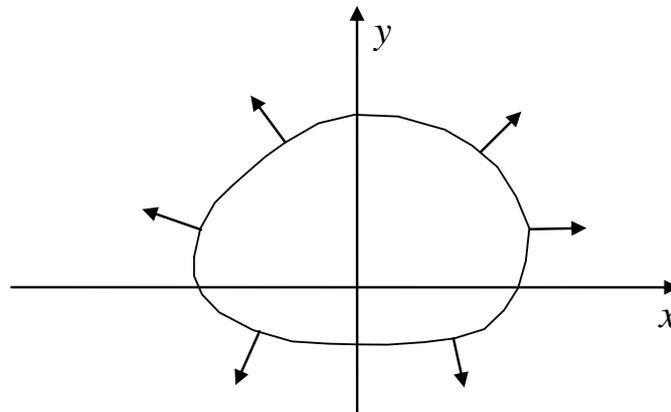


Рис.6.6.

Оставшаяся ненулевая компонента σ_{33} определяет диагональные компоненты тензора деформации. Нondiagonальные компоненты тензора u_{ik} ($i \neq k$) прямо пропорциональны соответствующим компонентам тензора σ_{ik} (уравнение (6.31)) и поэтому равны нулю.

Для диагональных компонент из уравнения (6.31) получаем с учетом того, что $\sigma_{ll} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = \sigma_{33}$

$$u_{33} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{3K} \right) \sigma_{33}, \quad (6.33)$$

$$u_{11} = u_{22} = -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2\mu} - \frac{1}{3K} \right) \sigma_{33}. \quad (6.34)$$

Введем две новые, часто встречающиеся в литературе характеристики изотропного тела: модуль Юнга E и коэффициент

Пуассона σ . Определим их, как постоянные коэффициенты в соотношениях (6.33) и (6.34):

$$u_{33} = \sigma_{33} / E, \quad (6.35)$$

$$u_{11} = u_{22} = -\sigma u_{33}. \quad (6.36)$$

Таким образом, модуль Юнга и коэффициент Пуассона выражаются через K и μ как

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{3K} \right), \quad (6.37)$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{2\mu} - \frac{1}{3K} \right) / \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{3K} \right) = \frac{1}{2} \frac{3K - 2\mu}{3K + \mu}, \quad (6.38)$$

откуда

$$E = \frac{9K\mu}{3K + \mu}, \quad (6.39)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)}, \quad (6.40)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\sigma)}. \quad (6.41)$$

Коэффициент Пуассона характеризует отношение деформаций стержня в поперечном и продольном направлении, формально он может изменяться в пределах $-1 \leq \sigma \leq \frac{1}{2}$, хотя для реальных веществ $\sigma > 0$. Коэффициент Пуассона – скалярная величина, то есть тензор нулевого ранга, не имеющий индексов. По этому признаку его легко отличить от компонент тензора упругих напряжений σ_{ik} .

Подставляя выражения (6.40) и (6.41) для K и μ в уравнение (6.30), получаем

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{3(1 - 2\sigma)} u_{ll} \delta_{ik} + \frac{E}{1 + \sigma} \left(u_{ik} - \frac{1}{3} u_{ll} \delta_{ik} \right). \quad (6.42)$$

6.6. Уравнения динамики, выраженные через компоненты вектора смещения

В уравнении динамики (6.20) в правой и левой частях фигурируют компоненты разных тензоров. Чтобы перейти к математической проблеме его решения, необходимо выразить правую часть уравнения через компоненты вектора смещения u_i . Для этого воспользуемся законом Гука (сначала для изотопного тела, а потом для кристалла) и определением тензора деформации (6.12). Подставляя выражение для σ_{ik} (6.30) в правую часть уравнения (6.20), имеем

$$\rho \ddot{u}_i = \rho g_i + \left(K - \frac{2}{3} \mu \right) \frac{\partial u_{ll}}{\partial x_i} + 2\mu \frac{\partial u_{ik}}{\partial x_k}. \quad (6.43)$$

Используя соотношение (6.12), получаем уравнение динамики

$$\rho \ddot{u}_i = \rho g_i + \left(K + \frac{1}{3} \mu \right) \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_i \partial x_l} + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2}, \quad (6.44)$$

в последнем слагаемом в правой части (6.44) имеет место суммирование по k . Переходя к векторным обозначениям, находим

$$\rho \ddot{\vec{u}} = \rho \vec{g} + \left(K + \frac{\mu}{3} \right) \text{grad div } \vec{u} + \mu \Delta \vec{u}, \quad (6.45a)$$

или, используя модуль Юнга и коэффициент Пуассона

$$\rho \ddot{\vec{u}} = \rho \vec{g} + \frac{E}{2(1+\sigma)} \left(\frac{1}{1-2\sigma} \text{grad div } \vec{u} + \Delta \vec{u} \right). \quad (6.45b)$$

В случае кристалла, подставляя выражение (6.25) для σ_{ik} в уравнение (6.20), приходим к соотношению

$$\rho \ddot{u}_i = \rho g_i + \lambda_{iklm} \frac{\partial u_{lm}}{\partial x_k}. \quad (6.46)$$

Принимая во внимание определение тензора деформации (6.12) и соотношение (6.27), получаем

$$\rho \ddot{u}_i = \rho g_i + \lambda_{iklm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_k \partial x_l}. \quad (6.47)$$

6.7. Упругие волны

Упругая волна – это распространяющиеся в среде механические колебания ее частиц. Упругие волны с длиной волны, намного превосходящей межатомные расстояния, называют звуковыми, или просто звуком. В изотропной среде можно выделить три взаимно-перпендикулярных поляризации упругой волны: одну продольную и две поперечные. В продольной волне колебания частиц среды происходят параллельно направлению распространения волны, задаваемому волновым вектором \vec{k} , а в поперечной – перпендикулярно направлению распространения. В трехмерном пространстве таких взаимно-перпендикулярных направлений два.

Мы ограничимся рассмотрением гармонических плоских волн, для которых

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t), \quad (6.48)$$

где ω – частота колебаний, t – время.

Для продольной волны

$$\vec{u}_0 \parallel \vec{k} \quad \text{и} \quad \text{rot } \vec{u}^{(l)} = 0, \quad (6.49)$$

а для поперечной волны

$$\vec{u}_0 \perp \vec{k} \quad \text{и} \quad \text{div } \vec{u}^{(t)} = 0, \quad (6.50)$$

l и t – означают продольную и поперечную волны.

Используя соотношение

$$\text{grad } \text{div } \vec{u} = \text{rot } \text{rot } \vec{u} + \Delta \vec{u}$$

и принимая во внимание условие продольности (6.49), получаем из уравнения динамики (6.45б) следующее волновое уравнение

$$\rho \ddot{\vec{u}}^{(l)} = \frac{E(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \Delta \vec{u}^{(l)}. \quad (6.51)$$

Сила тяжести приводит к статическим деформациям и в линейном приближении не влияет на колебательное движение.

После подстановки выражения (6.48) в уравнение (6.51), находим

$$\left(\omega^2 - \frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)} k^2 \right) \vec{u}_0 = 0. \quad (6.52)$$

Условие существования нетривиального решения ($\vec{u}_0 \neq 0$) приводит к связи между частотой и волновым вектором, то есть из него мы получаем закон дисперсии продольной упругой волны $\omega^{(l)}(\vec{k})$:

$$\omega^{(l)}(\vec{k}) = k \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \equiv s^{(l)} k. \quad (6.53)$$

Закон дисперсии продольной упругой (звуковой) волны оказался линейным и изотропным. Величину

$$s^{(l)} = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad (6.54)$$

называют скоростью продольной упругой (звуковой) волны. В случае линейного закона дисперсии фазовая скорость $v_\phi = \frac{\omega}{k}$ и групповая скорость $v_{gp} = \frac{d\omega}{dk}$ волны совпадают. В нашем случае они равны $s^{(l)}$.

Волны с ω и \vec{k} , не удовлетворяющими закону дисперсии, не могут распространяться в среде, имеет место только тривиальное решение $\vec{u}_0 = 0$.

Для поперечной упругой волны в изотропной среде, с учетом соотношения (6.50) получаем из (6.45б) волновое уравнение

$$\ddot{\vec{u}}^{(t)} = \frac{E}{2\rho(1+\sigma)} \Delta \vec{u}^{(t)}, \quad (6.55)$$

откуда, аналогично случаю продольной волны имеем

$$\omega^{(t)}(\vec{k}) = s^{(t)} k, \quad (6.56)$$

где

$$s^{(t)} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}} \quad (6.57)$$

скорость поперечной звуковой волны.

Отношение скоростей продольной и поперечной волн равно

$$\frac{s^{(l)}}{s^{(t)}} = \sqrt{\frac{2(1-\sigma)}{1-2\sigma}} \geq \sqrt{\frac{4}{3}}, \quad (6.58)$$

то есть скорость продольной волны в изотропной среде всегда выше, чем поперечной.

Перейдем теперь к распространению упругих волн в кристалле. В общем случае эти волны не являются ни продольными, ни поперечными. Такое разделение возможно только в случае, когда волновой вектор параллелен высокосимметричному кристаллографическому направлению.

Подставляя выражение (6.48) в уравнение (6.47), находим

$$\rho\omega^2 u_i = \lambda_{ijlm} k_j k_l u_m \quad (6.59a)$$

или

$$(\rho\omega^2 \delta_{im} - \lambda_{ijlm} k_j k_l) u_m = 0. \quad (6.59b)$$

Условие существования нетривиального решения ($\vec{u}_0 \neq 0$) имеет вид

$$\det \left\| \rho\omega^2 \delta_{im} - \lambda_{ijlm} k_j k_l \right\| = 0 \quad (6.60)$$

и приводит к кубическому уравнению относительно величины ω^2 , решая которое мы получаем три закона дисперсии $\omega^{(i)}(\vec{k})$ ($i=1, 2, 3$), отвечающие трем различным упругим волнам с волновым вектором \vec{k} .

Подставляя $\omega^{(i)}(\vec{k})$ в уравнение (6.59b), можно найти нормированный собственный вектор $\vec{e}^{(i)}$, соответствующий этому закону дисперсии. Он указывает направление смещения частиц кристалла в волне и носит название вектора поляризации упругой волны.

6.8. Поверхностная волна в изотропной среде

Поверхностными упругими волнами (поверхностными акустическими волнами – ПАВ) называют волны, в которых амплитуда колебаний частиц среды спадает экспоненциально по мере удаления от её поверхности. Таким образом, в колебательное движение вовлечены только частицы приповерхностного слоя. Поскольку наличие поверхности понижает симметрию среды по сравнению с такой же, но безграничной средой, поверхностная волна, как и упругие волны в кристалле, не является ни продольной, ни поперечной.

Будем искать вектор смещения частиц среды в поверхностной волне \vec{u} в виде

$$\vec{u} = \vec{u}^{(l)} + \vec{u}^{(t)}, \quad (6.61)$$

где $\vec{u}^{(l)}$ и $\vec{u}^{(t)}$ удовлетворяют соотношениям (6.49) и (6.50) соответственно, причем

$$\vec{u}^{(\alpha)} = \vec{f}^{(\alpha)}(z) \exp(ikx - i\omega t), \quad (6.62)$$

где $\alpha = l, t$, ось z ортогональной системы координат перпендикулярна плоской поверхности полубесконечной среды, занимающей полупространство $z < 0$, а ось x направлена вдоль волнового вектора \vec{k} , который параллелен поверхности среды.

Продольная ($\vec{u}^{(l)}$) и поперечная ($\vec{u}^{(t)}$) составляющие волны удовлетворяют волновым уравнениям (6.51) и (6.55) соответственно. Подставляя выражение (6.62) в эти уравнения и разделяя переменные, находим

$$\frac{d^2 \vec{f}^{(\alpha)}}{dz^2} = (\kappa^{(\alpha)})^2 \vec{f}^{(\alpha)}, \quad (6.63)$$

где

$$(\kappa^{(\alpha)})^2 = k^2 - \omega^2 / (s^{(\alpha)})^2 > 0. \quad (6.64)$$

В случае $(\kappa^{(\alpha)})^2 < 0$ вместо поверхностной волны мы получим объемную волну.

Решение уравнения (6.63) дает

$$\vec{f}^{(\alpha)}(z) = \vec{a}^{(\alpha)} \exp(\kappa^{(\alpha)} z), \quad (6.65)$$

где мы оставили только спадающее в глубь среды решение.

Для нахождения закона дисперсии поверхностных волн воспользуемся граничными условиями (6.24). На свободной поверхности среды $\vec{n}=(0,0,1)$ и при $z=0$

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0. \quad (6.66)$$

Используя закон Гука (6.30), находим, что при $z=0$

$$\begin{cases} u_{13} = 0 \\ u_{23} = 0 \\ \sigma(u_{11} + u_{22}) + (1 - \sigma)u_{33} = 0. \end{cases} \quad (6.67)$$

Поскольку вектор смещения u_i не зависит от координаты y (смотри уравнение (6.62)), то u_{23} равно

$$u_{23} = \frac{1}{2} \frac{\partial u_y}{\partial z} \quad (6.68)$$

и обращается в ноль только при условии

$$u_y = 0. \quad (6.69)$$

Таким образом, смещение частиц среды в поверхностной волне происходит параллельно плоскости, проходящей через волновой вектор и нормаль к поверхности (в нашем случае плоскости xz).

Следовательно, вектора $\vec{a}^{(\alpha)}$ имеют по две отличные от нуля компоненты: $\vec{a}^{(\alpha)} = (a_1^{(\alpha)}, 0, a_3^{(\alpha)})$. Условия (6.49) и (6.50), а также первое и третье уравнения в системе (6.67) дают четыре линейных однородных уравнения для компонент векторов $\vec{a}^{(\alpha)}$

$$\begin{cases} ika_1^{(t)} + \kappa^{(t)}a_3^{(t)} = 0, \\ ika_3^{(l)} - \kappa^{(l)}a_1^{(l)} = 0, \\ ik(a_3^{(l)} + a_3^{(t)}) + \kappa^{(l)}a_1^{(l)} + \kappa^{(t)}a_1^{(t)} = 0, \\ \sigma ik(a_1^{(l)} + a_1^{(t)}) + (1 - \sigma)(\kappa^{(l)}a_3^{(l)} + \kappa^{(t)}a_3^{(t)}) = 0. \end{cases} \quad (6.70)$$

Условие существования нетривиального решения с учетом соотношения (6.58) приводит к уравнению

$$16k^4 \left(k^2 - \frac{\omega^2}{(s^{(l)})^2} \right) \left(k^2 - \frac{\omega^2}{(s^{(t)})^2} \right) = \left(2k^2 - \frac{\omega^2}{(s^{(t)})^2} \right)^4. \quad (6.71)$$

Сделаем замену переменных

$$\omega = s^{(t)} k \xi, \quad (6.72)$$

где ξ - неизвестная величина. После замены уравнение (6.71) принимает вид

$$16(1 - \xi^2) \left(1 - \left(\frac{s^{(t)}}{s^{(l)}} \right)^2 \xi^2 \right) = (2 - \xi^2)^4. \quad (6.73)$$

Легко видеть, что ξ не зависит от волнового вектора \vec{k} , а определяется отношением $(s^{(t)}/s^{(l)})$, то есть коэффициентом Пуассона данного вещества (см.(6.58)). Поэтому закон дисперсии поверхностных волн (6.72) является линейным, а ξ представляет собой отношение скорости поверхностной волны $s^{(нов)}$ к скорости объемных поперечных волн $s^{(t)}$.

После упрощения (6.73) находим

$$\xi^6 - 8\xi^4 + 8\xi^2 \left(3 - 2 \left(\frac{s^{(t)}}{s^{(l)}} \right)^2 \right) - 16 \left(1 - \left(\frac{s^{(t)}}{s^{(l)}} \right)^2 \right)^2 = 0. \quad (6.74)$$

Нас интересуют действительные значения ξ , лежащие в интервале $0 < \xi < 1$. Для каждого значения коэффициента Пуассона σ существует только один корень уравнения (6.74), удовлетворяющий этому условию (рис.6.7). Подчеркнем еще раз, что $s^{(нов)} < s^{(t)} < s^{(l)}$.

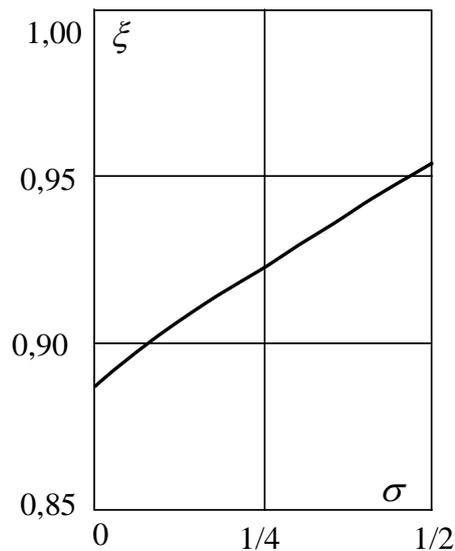


Рис.6.7.

6.9. Колебания стержней и пластин из изотропного материала

1) Продольные колебания стержня

В разделе 6.5 мы познакомились с определением понятия «стержень». При рассмотрении упругих волн в таком теле возникает еще один характерный масштаб длины – длина упругой волны. Если длина волны много меньше, чем поперечный размер стержня, то упругие волны в нем такие же, как и в другом объемном теле (раздел 6.7).

Поэтому когда говорят о колебаниях стержня, то подразумевают, что длина упругой волны намного превосходит поперечный размер стержня. Основываясь на этом, как и в разделе 6.5, мы будем предполагать, что компоненты тензора упругих напряжений однородны по поперечному сечению стержня.

При рассмотрении свободных (собственных) колебаний стержня (не только продольных) мы будем считать, что к его боковой поверхности не приложены никакие внешние силы.

При рассмотрении продольных колебаний мы ограничимся случаями, когда торец стержня либо также не подвержен воздействию внешних сил (свободный конец), либо прикреплен к абсолютно жесткому недеформируемому телу (закрепленный конец). На свободном конце $\sigma_{33}=0$, а на закрепленном конце равна нулю компонента вектора смещения u_3 ($u_3=0$), ось z параллельна оси стержня.

В обоих случаях бегущая волна, добрав до конца стержня, отразится от него, в результате в стержне установится стоячая волна.

Закрепленному концу стержня отвечает узел стоячей волны, а свободному концу – ее пучность.

Поскольку в стержне, как показано в разделе 6.5, отлична от нуля только компонента σ_{33} тензора упругих напряжений, уравнение динамики (6.20) с учетом (6.35) примет вид:

$$\rho \ddot{u}_3 = \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} = E \frac{\partial u_{33}}{\partial x_3} = E \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2}. \quad (6.75)$$

Из получившегося волнового уравнения

$$\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} \quad (6.76)$$

находим закон дисперсии

$$\omega_{\text{стерж}}^{(l)}(k) = s_{\text{стерж}}^{(l)} k \quad (6.77)$$

и скорость продольной упругой волны в стержне

$$s_{\text{стерж}}^{(l)} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} < s^{(l)}. \quad (6.78)$$

Реальный закон дисперсии продольной волны в стержне имеет вид, изображенный на рис.6.8.

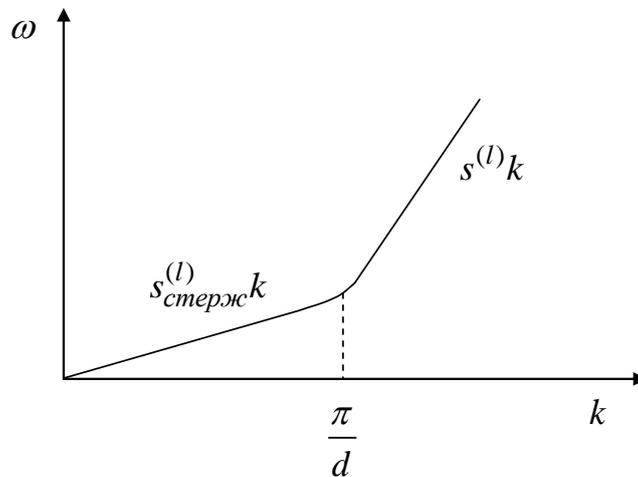


Рис.6.8.

Переход от одного линейного закона дисперсии к другому происходит тогда, когда длина волны сравнивается с поперечным размером стержня.

Уравнение продольной стоячей волны в стержне имеет вид

$$\begin{aligned} u_3(z,t) &= A \cos(kz - \omega_{\text{стерж}}^{(l)}(k)t + \varphi_1) + \\ &+ A \cos(kz + \omega_{\text{стерж}}^{(l)}(k)t + \varphi_2) = \\ &= 2A \cos(kz + \alpha) \cos(\omega_{\text{стерж}}^{(l)}(k)t + \beta), \end{aligned} \quad (6.79)$$

где A - амплитуда волны, φ_1 и φ_2 - начальные фазы бегущих навстречу друг другу волн, $\alpha = (\varphi_1 + \varphi_2)/2$; $\beta = (\varphi_2 - \varphi_1)/2$. Величины A и β находятся из начальных условий, а два граничных условия, во-первых, дают значение α , а, во-вторых, разрешенные значения волнового вектора.

Дело в том, что в стержне ограниченных размеров нетривиальное решение с $A \neq 0$ имеет место только при определенных значениях волнового вектора $k = k^{(j)}$, $j=1, 2, 3 \dots$. Каждому значению $k^{(j)}$ соответствует определенное колебание (мода).

Продемонстрируем это на примере стержня с двумя закрепленными концами при $z=0$ и $z=l$. Поскольку им соответствуют узлы стоячей волны, то на длине стержня должно укладываться целое число полуволен.

Из условия $u_3|_{z=0} = 0$ следует, что $\cos \alpha = 0$, или $\alpha = \pm \frac{\pi}{2}$. Подставляя это значение α в выражение (6.79), получаем

$$u_3(z,t) = \pm A \sin kz \cos(\omega_{\text{стерж}}^{(l)}(k)t + \beta). \quad (6.80)$$

Знак минус можно внести под косинус, изменив фазу $\tilde{\beta} = \beta + \pi$. Поскольку A и β пока не определены из начальных условий, можно без ограничения общности опустить \pm в правой части уравнения (6.80).

Из граничного условия $u_3|_{z=l} = 0$, получаем $\sin kl = 0$ или

$$k^{(j)} = \frac{\pi}{l} j, \quad j \in N, \quad (6.81)$$

N - множество натуральных чисел. Значение $j=0$ дает тривиальное решение, а отрицательные значения j не приводят к новому решению, так как в стоячей волне складывается две бегущих волны с противоположными k , и смена знака k ведет только к перестановке

слагаемых. Условие применимости модели: длина упругой волны намного превосходит поперечный размер стержня, приводит к ограничению на величину j : $j \ll l/d$.

2) Колебания тонкой пластины из изотропного материала

Пластиной называют тело, ограниченное двумя параллельными плоскостями, в случае, если продольные размеры тела (в плоскости) намного превосходят расстояние между плоскостями - толщину пластины d (рис.6.9). При рассмотрении колебаний пластины предполагают, что длина волны $\lambda \gg d$. В противном случае упругие колебания в пластине такие же, как в любом объемном теле.

Выберем ось z декартовой ортогональной системы координат перпендикулярно вышеуказанным плоскостям, а ось x направим вдоль волнового вектора \vec{k} .

При рассмотрении свободных (собственных) колебаний пластин предполагают, что на её плоские поверхности ($z = \pm \frac{d}{2}$) не действуют внешние силы. Тогда из граничных условий (6.24) следует, что

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0, \quad (6.82)$$

а с учетом закона Гука, что $u_{13} = u_{23} = 0$.

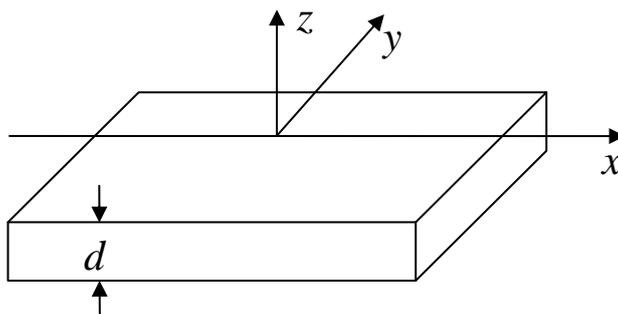


Рис.6.9.

Условие $\sigma_{33} = 0$ дает возможность выразить u_{33} с помощью соотношения (6.42) через u_{11} и u_{22} :

$$u_{33} = -\frac{\sigma}{1-\sigma}(u_{11} + u_{22}). \quad (6.83)$$

Исключая u_{33} из закона Гука с помощью последнего соотношения, получаем «двухмерный» закон Гука:

$$\begin{cases} \sigma_{11} = \frac{E}{1-\sigma^2}(u_{11} + \sigma u_{22}), \\ \sigma_{22} = \frac{E}{1-\sigma^2}(u_{22} + \sigma u_{11}), \\ \sigma_{12} = \frac{E}{1+\sigma}u_{12}. \end{cases} \quad (6.84)$$

Мы рассмотрим только две поляризации упругих волн в пластине: продольную волну и поперечную волну, в которой смещения частиц среды происходят вдоль оси y , то есть параллельно поверхности пластины. Третий тип колебаний, при котором смещения частиц среды происходят вдоль оси z , то есть перпендикулярно пластине, отвечает изгибным колебаниям пластины, его рассмотрение выходит за рамки читаемого курса.

Для продольных колебаний $\vec{u} = (u_1, 0, 0)$, причем $u_1 = u_1(x, t)$, так как волна распространяется вдоль оси x , и от y смещение не зависит, а зависимостью вектора смещения от z можно пренебречь в силу неравенства $d \ll \lambda$.

Следовательно, $u_{12} = u_{22} = 0$, и уравнение динамики (6.20) приобретает вид

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1}. \quad (6.85)$$

С учетом первого уравнения системы (6.84) мы получаем

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho(1-\sigma^2)} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}. \quad (6.86)$$

Таким образом, скорость продольной упругой волны в пластине равна

$$s_{\text{пласм}}^{(l)} = \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\sigma^2)}}, \quad (6.87)$$

её отношение к скорости объемных продольных волн $s^{(l)}$ равно

$$\frac{s_{\text{пласт}}^{(l)}}{s^{(l)}} = \left[\frac{1-2\sigma}{(1-\sigma)^2} \right]^{1/2} < 1. \quad (6.88)$$

Поэтому закон дисперсии продольных волн в пластине имеет вид, аналогичный изображенному на рис.8, где в качестве параметра d выступает толщина пластины.

В случае поперечной волны $\vec{u} = (0, u_2, 0)$, причем $u_2 = u_2(x, t)$. В этом случае $u_{11} = u_{22} = 0$, а, следовательно, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$ (см. закон Гука (6.84)).

Оставшаяся компонента тензора деформации $u_{12} = \frac{1}{2} \frac{\partial u^2}{\partial x}$. С учетом третьего уравнения системы (6.84) уравнение динамики

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x} \quad (6.89)$$

принимает вид

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{E}{2\rho(1+\sigma)} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2}. \quad (6.90)$$

Легко убедиться, что скорость поперечной волны в пластине совпадает со скоростью поперечной объемной волны.

3) Крутильные колебания стержня

Деформация кручения возникает в стержне, к концам которого приложены противоположные моменты внешних сил, стремящиеся повернуть стержень относительно его оси по и против часовой стрелки соответственно.

Проведем на поверхности недеформированного стержня прямую пунктирную линию, параллельную его оси, то есть образующую цилиндра (рис.6.10). В результате деформации кручения точки этой линии сместятся, так как в результате деформации кручения каждое поперечное сечение стержня повернется на угол $\varphi = \varphi(z)$ (рис.6.11) относительно центра инерции этого сечения, и прямая линия превратится в длинном стержне в винтовую (вспомните свой опыт по выжиманию выстиранных вещей).

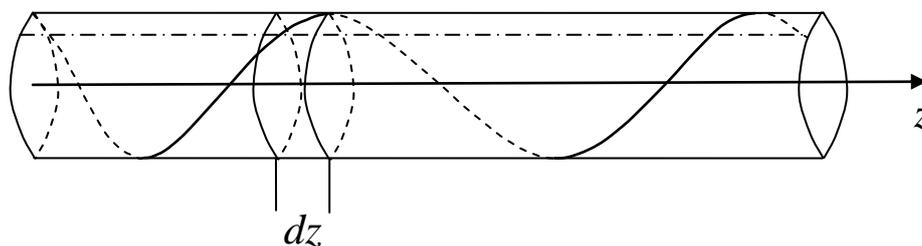


Рис.6.10.

Вырежем мысленно из стержня «ломтик», расположенный между двумя близкими поперечными сечениями (рис.6.10), соответствующими координатам z и $z + dz$. Со стороны соседних участков стержня на наш выделенный участок стержня действуют моменты сил упругости относительно оси стержня, направленные в противоположные стороны. Величина такого момента M равна

$$M = C \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (6.91)$$

где C - крутильная жесткость стержня.

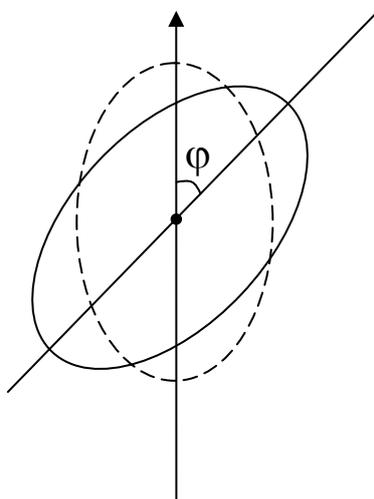


Рис.6.11.

Уравнение динамики вращательного движения для выделенного участка стержня имеет вид

$$dI \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = M(z + dz) - M(z), \quad (6.92)$$

где dI - момент инерции выделенного участка стержня относительно оси z , проходящей через центры инерции поперечных сечений стержня:

$$dI = dz \rho \int_S (x^2 + y^2) dS = \rho B dz, \quad (6.93)$$

интегрирование ведется по площади поперечного сечения стержня.

Представляя правую часть уравнения (6.92) в виде дифференциала, получаем $dM = C \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} dz$, и уравнение (6.92) приобретает вид

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{C}{\rho B} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}. \quad (6.94)$$

Решением этого волнового уравнения являются крутильные колебания стержня, которые распространяются по стержню со скоростью

$$s^{\text{крут}} = \sqrt{\frac{C}{\rho B}}. \quad (6.95)$$

В бегущей гармонической волне величина φ меняется по закону

$$\varphi(z, t) = \varphi_0 \cos(kz - \omega^{\text{крут}}(k)t), \quad (6.96)$$

где

$$\omega^{\text{крут}}(k) = s^{\text{крут}} k. \quad (6.97)$$

4) Изгибные колебания стержня

Изгибом называется смещения частиц стержня в направлении, перпендикулярном его оси (рис.6.12).

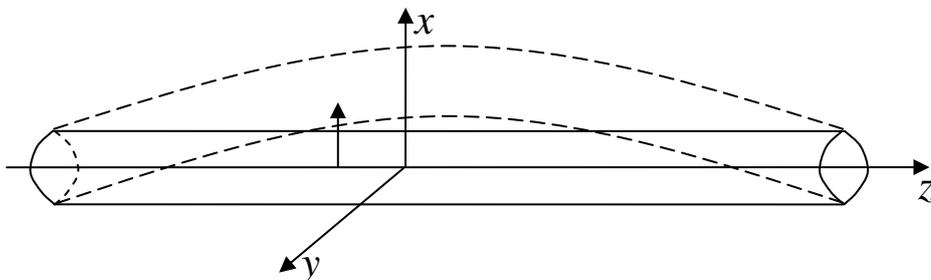


Рис.6.12.

Возможны два взаимно перпендикулярных независимых направления изгиба (вдоль осей x и y соответственно). Смещения точек стержня вдоль этих осей u_1 и u_2 зависят от координаты z , задающей положение точки в недеформированном стержне. В силу малости поперечных размеров стержня по сравнению с длиной волны можно считать, что все точки поперечного сечения стержня смещаются одинаково.

Мы приводим уравнения динамики для изгибных колебаний стержня без вывода в силу его громоздкости:

$$\rho S \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = -EG_i \frac{\partial^4 u_i}{\partial z^4} + T \frac{\partial^2 u_i}{\partial z^2}, \quad (6.98)$$

где $i=1, 2$; S - площадь поперечного сечения стержня,

$$G_i = \int_S x_i^2 ds, \quad (6.99)$$

а T - величина сил натяжения, приложенных к торцам стержня.

Заметим, что уравнение (6.98) переходит в знакомое нам волновое уравнение только в том случае, когда второе слагаемое в правой части намного превосходит первое. Такой стержень называют струной. Характерная скорость распространения упругой волны в струне $s^{струн}$ равна

$$s^{струн} = \sqrt{\frac{T}{\rho S}}, \quad (6.100)$$

а закон дисперсии, как и в случае продольной волны в стержне, линеен и имеет вид

$$\omega^{струн}(k) = s^{струн} k. \quad (6.101)$$

Граничные условия для струны имеют вид $u_1(0) = u_2(0) = u_1(l) = u_2(l)$, где $z=0$ и $z=l$ соответствуют концам стержня.

Если же волновой вектор \vec{k} таков, что

$$k^2 \gg T / EG_i, \quad (6.102)$$

то можно пренебречь вторым слагаемым в уравнении (6.98). В отсутствии сил натяжения будем искать решение уравнения

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = -\frac{EG_i}{\rho S} \frac{\partial^4 u_i}{\partial z^4} \quad (6.103)$$

методом разделения переменных в виде

$$u_i(z, t) = \tilde{u}_i(z) \cos(\omega t + \alpha). \quad (6.104)$$

После подстановки выражения (6.104) в уравнение (6.103) получаем

$$\frac{d^4 \tilde{u}_i}{dz^4} = \frac{\omega^2 \rho S}{EG_i} \tilde{u}_i. \quad (6.105)$$

Вводя обозначение

$$\kappa_i^4 = \omega^2 \rho S / EG_i, \quad (6.106)$$

получаем общее решение линейного однородного уравнения (6.105) в виде

$$\tilde{u}_i(z) = a \cos \kappa_i z + b \sin \kappa_i z + c \operatorname{ch} \kappa_i z + e \operatorname{sh} \kappa_i z, \quad (6.107)$$

где a, b, c, e - константы.

Для дальнейшего продвижения необходимо задать граничные условия на концах стержня ($z=0$ и $z=l$). Они бывают трех видов:

а) заделанный конец (рис.6.13)

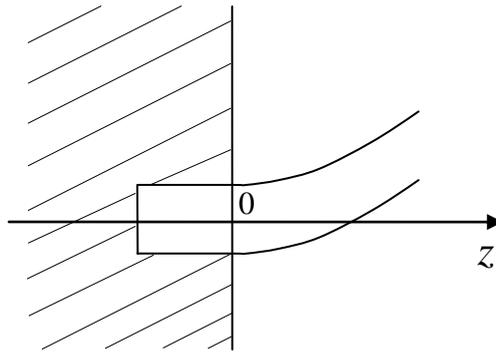


Рис.6.13.

В случае, когда конец стержня заделан в абсолютно жесткую неподвижную стену,

$$\tilde{u}_i|_{z=0} = 0 \text{ и } \left. \frac{d\tilde{u}_i}{dz} \right|_{z=0} = 0. \quad (6.108)$$

Значение $z = 0$ указано условно, конец стержня может соответствовать и другой координате.

б) свободный конец

$$\left. \frac{d^2 \tilde{u}_i}{dz^2} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{d^3 \tilde{u}_i}{dz^3} \right|_{z=0} = 0. \quad (6.109)$$

Эти два условия означают соответственно равенство нулю момента внешних сил и самой внешней силы на свободном конце стержня.

в) опертый конец (рис.6.14)

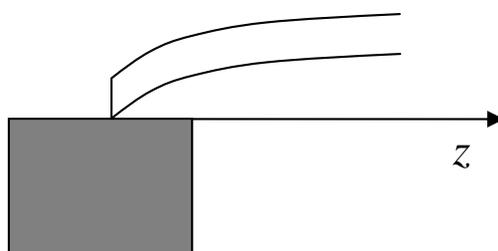


Рис.6.14.

$$\tilde{u}_i \Big|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{d^2 \tilde{u}_i}{dz^2} \right|_{z=0} = 0. \quad (6.110)$$

Первое условие свидетельствует об отсутствии смещения на конце стержня.

Четыре граничных условия на концах стержня (по два на каждом) для выражения (6.107) приводят к системе четырех линейных однородных уравнений относительно коэффициентов a, b, c, e .

Условие существования нетривиального решения дает набор значений $\kappa^{(j)}$, которые, в свою очередь, определяют частоты $\omega^{(j)}$ собственных мод изгибных колебаний стержня.

Продемонстрируем этот алгоритм на примере стержня с двумя заделанными концами.

$$\frac{d\tilde{u}_i}{dz} = \kappa(-a \sin \kappa_i z + b \cos \kappa_i z + c \operatorname{sh} \kappa_i z + e \operatorname{ch} \kappa_i z). \quad (6.111)$$

Граничные условия на конце $z = 0$ дают

$$\begin{cases} a + c = 0 \\ b + e = 0 \end{cases} \quad (6.112)$$

С учетом (6.112) граничные условия при $z = l$ дают

$$\begin{cases} a(\cos \kappa_i l - \operatorname{ch} \kappa_i l) + b(\sin \kappa_i l - \operatorname{sh} \kappa_i l) = 0 \\ -a(\sin \kappa_i l + \operatorname{sh} \kappa_i l) + b(\cos \kappa_i l - \operatorname{ch} \kappa_i l) = 0 \end{cases} \quad (6.113)$$

Условие существования нетривиального решения имеет вид

$$\begin{vmatrix} \cos \kappa_i l - \operatorname{ch} \kappa_i l & \sin \kappa_i l - \operatorname{sh} \kappa_i l \\ -(\sin \kappa_i l + \operatorname{sh} \kappa_i l) & \cos \kappa_i l - \operatorname{ch} \kappa_i l \end{vmatrix} = 0, \quad (6.114)$$

откуда получаем

$$\cos \kappa_i l \cdot \operatorname{ch} \kappa_i l = 1 \quad (6.115)$$

Легко видеть, что корни этого уравнения одинаковы для $i=1$ и $i=2$, а замена $\kappa l = \zeta$ приводит к уравнению, в которое не входит длина стержня.

Решая численно получившееся уравнение

$$\cos \zeta \cdot \operatorname{ch} \zeta = 1, \quad (6.116)$$

мы получаем универсальный набор корней $\zeta^{(j)}$, $j=1, 2, \dots$, описывающий изгибные колебания стержней с заделанными концами. Собственные частоты колебаний получаются из соотношения (6.106)

$$\omega_i^{(j)} = \left[\frac{\zeta^{(j)}}{l} \right]^2 \sqrt{\frac{EG_i}{\rho S}}. \quad (6.117)$$

При $\zeta \gg 1$, когда $\operatorname{ch} \zeta \gg 1$, решения уравнения (6.116) можно приближенно найти из условия $\cos \zeta = 0$. Ограничение на величину ζ сверху, как и для случая продольных колебаний стержня, следует из условия, что длина упругой волны намного превосходит поперечный размер стержня.

Задача. Найти собственные частоты изгибных колебаний стержня с опертыми концами.

7. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В предшествующей главе мы исследовали длинноволновые акустические колебания в приближении сплошной среды, когда длина упругой волны намного превосходила межатомные расстояния в твердом теле. Но данные колебания отнюдь не исчерпывают все возможные колебания кристаллической решетки. Для их изучения необходимо вновь вернуться к рассмотрению кристаллической атомной решетки.

7.1. Энергия кристалла

Расположим начало системы координат в центре одной из элементарных ячеек кристалла. Тогда положение центра любой другой элементарной ячейки задается вектором трансляции \vec{l} .

Пусть число атомов (ионов) в элементарной ячейке равно n , а вектор $\vec{\rho}_s$, где $s=1,2,\dots,n$, задает положение равновесия ядра атома с номером s относительно центра элементарной ячейки (ядро с хорошей точностью можно считать материальной точкой). В силу трансляционной инвариантности вектор $\vec{\rho}_s$ одинаков для всех элементарных ячеек. Поэтому положение равновесия ядра s -го атома в элементарной ячейке, задаваемой вектором \vec{l} , определяется вектором $\vec{r}_{\vec{l},s}^{(0)}$:

$$\vec{r}_{\vec{l},s}^{(0)} = \vec{l} + \vec{\rho}_s. \quad (7.1)$$

В процессе колебаний атомы кристалла смещаются из своих положений равновесия. Вектор $\vec{u}_{\vec{l},s}$ смещения ядра атома сорта s в \vec{l} -ой элементарной ячейке, вообще говоря, зависит от \vec{l} , то есть не одинаков для разных элементарных ячеек. Текущее положение ядра атома сорта s в \vec{l} -ой элементарной ячейке задается вектором $\vec{r}_{\vec{l},s}$:

$$\vec{r}_{\vec{l},s} = \vec{r}_{\vec{l},s}^{(0)} + \vec{u}_{\vec{l},s}. \quad (7.2)$$

В дальнейшем мы будем пользоваться проекциями $r_{\vec{l},s}^j$, $r_{\vec{l},s}^{j(0)}$, $u_{\vec{l},s}^j$ векторов $\vec{r}_{\vec{l},s}$, $\vec{r}_{\vec{l},s}^{(0)}$, $\vec{u}_{\vec{l},s}$ на оси выбранной системы координат, введя индекс $j=1,2,3$.

Поскольку положения равновесия атомов не изменяются со временем, то компоненты скорости атома $v_{\vec{l},s}^j$ равны

$$v_{\vec{l},s}^j = \dot{r}_{\vec{l},s}^j = \dot{u}_{\vec{l},s}^j. \quad (7.3)$$

В (7.3) точка над буквой изображает дифференцирование по времени. Следовательно, кинетическая энергия атомов кристалла равна

$$W_{кин} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \sum_{\bar{l}}^N M_s (\dot{u}_{\bar{l},s})^2, \quad (7.4)$$

где N - число элементарных ячеек кристалла, а M_s - масса атома сорта s .

Потенциальная энергия кристаллической решетки $W_{пот}$ является функцией координат ядер всех атомов кристалла

$$W_{пот} = W_{пот}(\{r_{\bar{l},s}^j\}). \quad (7.5)$$

Фигурные скобки показывают, что имеется совокупность всех $3nN$ переменных. Вид функции (7.5) очень сложен. Только в случае ионных кристаллов с "жесткими" ионами (поляризуемостью которых в электрическом поле соседних ионов можно пренебречь) функция $W_{пот}(\{r_{\bar{l},s}^j\})$ распадается на сумму потенциальных энергий взаимодействия пар ионов.

Реально же все атомы (ионы) поляризуются, и состояние атома определяется не только положением его ядра, но и состоянием электронной оболочки. В металле, кроме того, существуют свободные электроны, от распределения которых также зависит потенциальная энергия кристалла. Поэтому $W_{пот}$ является функцией координат не только всех ядер, но и всех электронов в кристалле.

Но электроны обладают существенно меньшей, по сравнению с ионами, массой. Вследствие этого они значительно менее инерционны. Исходя из этого, предполагают, что электроны успевают подстроиться под изменение положений ядер атомов практически мгновенно, и реализуется та электронная конфигурация, которая отвечает минимальной энергии кристалла при заданном положении ядер всех его атомов. Расчет динамики решетки проводят при температуре $T=0$, поэтому в равновесии должна достигать минимума энергия кристалла.

Данное приближение получило название "адиабатического". Для получения в рамках этого приближения потенциальной энергии, зависящей только от координат ядер, мы должны взять потенциальную энергию, зависящую от координат и ядер, и электронов, и решить стационарное уравнение Шредингера для электронов при заданных положениях ядер. Получившиеся значения энергии, зависят от координат ядер, как от параметров. Энергия основного состояния и является искомой

потенциальной энергией кристалла, зависящей только от координат ядер. Конечно, выполнить указанную программу аналитически не представляется возможным, и осуществить ее можно только численными методами.

Погрешность адиабатического приближения, то есть поправки, возникающие вследствие учета запаздывания (инерционности) электронов, составляют величину порядка $(m/M)^{1/2} \sim 10^{-2}$, где m - масса электрона, а M - масса иона.

В дальнейшем будем предполагать, что функция $W_{nom}(\{r_{l,s}^j\})$ нам известна, хотя при изучении конкретных твердых тел именно ее получение представляет наибольшую трудность. Кроме того, будем опускать в дальнейшем слово "ядро" и говорить просто "координата атома".

7.2. Уравнения движения

Лагранжиан системы представляет собой разность кинетической и потенциальной энергий

$$L = W_{кин} - W_{ном}. \quad (7.6)$$

Поскольку $r_{l,s}^{j(0)}$ не изменяются во времени, в качестве независимых переменных выберем смещения атомов $u_{l,s}^j$.

Кроме того, поскольку смещения атомов из положений равновесия малы по сравнению с межатомным расстоянием d , то мы можем разложить функцию $W_{nom}(\{r_{l,s}^j\})$ в ряд по смещениям $u_{l,s}^j$

$$\begin{aligned} W_{nom}(\{r_{l,s}^j\}) = & W_{nom}(\{r_{l,s}^{j(0)}\}) + \\ & + \sum_{j=1}^3 \sum_{s=1}^n \sum_{\bar{l}}^N \frac{\partial W_{nom}(\{r_{l,s}^j\})}{\partial r_{l,s}^j} \bigg|_{\{r_{l,s}^j\} = \{r_{l,s}^{j(0)}\}} u_{l,s}^j + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j',j=1}^3 \sum_{s',s=1}^n \sum_{\bar{l}',\bar{l}}^N \frac{\partial^2 W_{nom}(\{r_{l,s}^j\})}{\partial r_{l,s}^j \partial r_{l',s'}^{j'}} \bigg|_{\{r_{l,s}^j\} = \{r_{l,s}^{j(0)}\}} u_{l,s}^j u_{l',s'}^{j'} + \end{aligned} \quad (7.7)$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 \sum_{s=1}^n \sum_{\bar{l}}^N \frac{\partial^3 W_{nom}(\{r_{\bar{l},s}^j\})}{\partial r_{\bar{l},s}^j \partial r_{\bar{l},s'}^{j'} \partial r_{\bar{l},s''}^{j''}} \Big|_{\{r_{\bar{l},s}^j\} = \{r_{\bar{l},s}^{j(0)}\}} u_{\bar{l},s}^j u_{\bar{l},s'}^{j'} u_{\bar{l},s''}^{j''} + \dots$$

Первое слагаемое в (7.7) представляет собой энергию связи кристалла и не зависит от $u_{\bar{l},s}^j$. Второе слагаемое в (7.7) равно нулю, так как положения равновесия атомов отвечают минимуму потенциальной энергии, а в точке минимума функции первая производная равна нулю.

Часто при рассмотрении динамики кристаллической решетки ограничиваются третьим слагаемым в (7.7). Это приближение называется "гармоническим", а четвертое и последующие слагаемые в разложении (7.7) называют ангармоническими. Ниже мы оценим величину малого параметра $u_{\bar{l},s}^j/d$, по которому, на самом деле, происходит разложение. Потенциальная энергия атома изменяется на величину порядка себя самой при его смещении на расстояние порядка межатомного. Поэтому

$$\frac{\partial W_{nom}(\{r_{\bar{l},s}^j\})}{\partial r_{\bar{l},s}^j} \sim \frac{E_{am}}{d}; \quad \frac{\partial^2 W_{nom}(\{r_{\bar{l},s}^j\})}{\partial r_{\bar{l},s}^j \partial r_{\bar{l},s'}^{j'}} \sim \frac{E_{am}}{d^2} \text{ и т.д.,}$$

где E_{am} - энергия атомного масштаба. Таким образом, каждый последующий член разложения (7.7) содержит лишнюю степень малого параметра $u_{\bar{l},s}^j/d$.

Рассмотрим уравнения движения атомов кристалла в гармоническом приближении, учитывая только квадратичный по $u_{\bar{l},s}^j$ член в (7.7). Уравнения Лагранжа имеют вид

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_{\bar{l},s}^j} - \frac{\partial L}{\partial u_{\bar{l},s}^j} = 0. \quad (7.8)$$

Подставляя L в виде

$$L = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \sum_{\bar{l}}^N M_s (\dot{u}_{\bar{l},s}^j)^2 - \quad (7.9)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{j',j=1}^3 \sum_{s',s=1}^n \sum_{\vec{l}',\vec{l}}^N \frac{\partial^2 W_{nom}(\{r_{\vec{l},s}^j\})}{\partial r_{\vec{l},s}^j \partial r_{\vec{l}',s'}^{j'}} \bigg|_{\{r_{\vec{l},s}^j\} = \{r_{\vec{l},s}^{j(0)}\}} u_{\vec{l},s}^j u_{\vec{l}',s'}^{j'}.$$

получаем уравнение

$$M_s \ddot{u}_{\vec{l},s}^j = - \sum_{j'=1}^3 \sum_{s'=1}^n \sum_{\vec{l}'}^N \frac{\partial^2 W_{nom}(\{r_{\vec{l},s}^j\})}{\partial r_{\vec{l},s}^j \partial r_{\vec{l}',s'}^{j'}} \bigg|_{\{r_{\vec{l},s}^j\} = \{r_{\vec{l},s}^{j(0)}\}} u_{\vec{l}',s'}^{j'}. \quad (7.10)$$

Матрицу

$$G_{ss'}^{jj'}(\vec{l} - \vec{l}') = \frac{\partial^2 W_{nom}(\{r_{\vec{l},s}^j\})}{\partial r_{\vec{l},s}^j \partial r_{\vec{l}',s'}^{j'}} \bigg|_{\{r_{\vec{l},s}^j\} = \{r_{\vec{l},s}^{j(0)}\}} \quad (7.11)$$

называют матрицей силовых постоянных кристалла.

Физический смысл силовых постоянных очень прост. Пусть все $u_{\vec{l},s}^j$, кроме $u_{\vec{l}',s'}^{j'}$, равны нулю. Тогда на атом сорта s в элементарной ячейке \vec{l} действует сила, равная

$$F_{\vec{l},s}^j = -G_{ss'}^{jj'}(\vec{l} - \vec{l}') u_{\vec{l}',s'}^{j'}. \quad (7.12)$$

Если условно представить, что все атомы в кристалле связаны между собой пружинками, то силовая постоянная - это жесткость одной такой пружины.

Вследствие трансляционной симметрии кристалла $G_{ss'}^{jj'}(\vec{l} - \vec{l}')$ зависит не от \vec{l} и \vec{l}' по отдельности, а только от их разности $\vec{h} = \vec{l} - \vec{l}'$. Если мы заменим в уравнении (7.12) \vec{l} на $\vec{l} + \vec{T}$, а \vec{l}' на $\vec{l}' + \vec{T}$, где \vec{T} - вектор трансляции, то при $u_{\vec{l}'+\vec{T},s'}^{j'} = u_{\vec{l}',s'}^{j'}$ сила $F_{\vec{l}+\vec{T},s}^j$ должна равняться силе $F_{\vec{l},s}^j$.

Поскольку

$$\frac{\partial^2 W_{nom}(\{r_{l,s}^j\})}{\partial r_{l,s}^j \partial r_{l',s'}^{j'}} = \frac{\partial^2 W_{nom}(\{r_{l,s}^j\})}{\partial r_{l',s'}^{j'} \partial r_{l,s}^j},$$

то $G_{ss}^{jj'}(\vec{h}) = G_{ss}^{j'j}(-\vec{h})$.

Уравнения (7.10) представляют собой систему $3nN$ линейных дифференциальных уравнений второго порядка, полностью описывающих динамику кристаллической решетки в гармоническом приближении. Поскольку мы предполагали, что нам известна функция $W_{nom}(\{r_{l,s}^j\})$, то мы знаем и все ее производные, то есть и силовые постоянные кристалла. Но так как $N \sim 10^{23}$, то решение такого количества дифференциальных уравнений "в лоб" не представляется возможным.

Поскольку входящие в уравнения (7.10) величины вещественны, то их решение должно быть инвариантно относительно комплексного сопряжения. Кроме того, поскольку в уравнения входит только вторая производная по времени, то они, а, следовательно, и множество их решений инвариантно относительно смены знака времени (замены t на $-t$).

Мы ограничимся рассмотрением тех решений этих уравнений, которые имеют вид бегущих плоских волн.

7.3. Линейная цепочка атомов

Рассмотрим вначале линейную бесконечную цепочку одинаковых атомов, разделенных расстоянием d , фрагмент которой изображен на рис.7.1а.

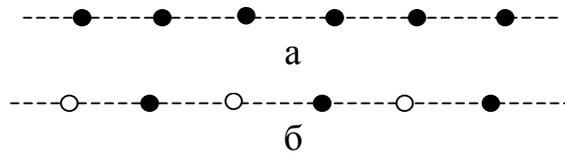


Рис.7.1. Фрагмент одномерной цепочки атомов, состоящей из атомов одного (а) и двух (б) сортов.

Это одномерный аналог кристалла, элементарной ячейкой является отрезок цепочки длиной d . Пусть атомы имеют только одну степень свободы: они могут смещаться только вдоль цепочки. Поскольку на элементарную ячейку приходится только один атом, мы опустим индекс s (индекс j пропадает из-за наличия только одной степени свободы). Тогда уравнение (7.10) примет вид

$$M\ddot{u}_l = -\sum_h G(h)u_{l+h}, \quad (7.13)$$

причем в силу одномерности задачи $l=dn$, $h=dm$, где n и m – целые числа.

Решение системы (7.13) ищем в виде

$$u_l = u_0 \exp(ikl - i\omega t), \quad (7.14)$$

где $u_0 = u_l$ при $l=0$. Конечно, величины u_l должны быть вещественными. На самом деле, имеется в виду действительная часть выражения (7.14). Однако при проведении вычислений удобнее пользоваться комплексной экспонентой, а затем взять действительную часть получившегося решения.

После подстановки этого выражения в (7.13) получаем

$$u_0 \omega^2 M = u_0 \sum_h G(h) \exp(ikh). \quad (7.15)$$

Сумма, стоящая в правой части (7.15), представляет собой одномерное Фурье-преобразование функции $G(h)$ и обозначается $G(k)$. В силу четности $G(h)$ (см. стр. 97) функция $G(k)$ также является четной. Действительно

$$G(k) = \sum_h G(h) \exp(-ikh) = \sum_h G(-h) \exp(-ikh).$$

Совершая замену переменных $h \rightarrow -h$, получаем

$$G(k) = \sum_h G(h) \exp(ikh) = G(-k).$$

Нетривиальное ($u_0 \neq 0$) решение уравнения (7.15) имеет место тогда, когда

$$\omega = \omega(k) = (G(k)/M)^{1/2}. \quad (7.16)$$

Таким образом, условие существования нетривиального решения позволяет определить зависимость собственной частоты колебаний атомов от волнового вектора. Зависимость $\omega(k)$ называется законом дисперсии колебаний.

Кроме того, $G(k=0)=0$, так как при $k=0$ из (7.14) следует, что все u_l одинаковы: происходит сдвиг всей атомной цепочки как целое без изменения расстояний между атомами. Поэтому никаких результирующих сил, действующих на атомы в новых положениях равновесия, не

возникает, и правая часть уравнения (7.13) должна равняться нулю. Но величины $u_l = u_0 \neq 0$ и, следовательно,

$$\sum_h G(h) = G(k=0) = 0.$$

В силу четности функции $G(k)$ оказывается, что при малых k $G(k) \propto k^2$ и

$$\omega(k) = sk. \quad (7.17)$$

где $s = \text{const}$ есть скорость продольной звуковой волны, распространяющейся по цепочке. Колебания, закон дисперсии которых имеет вид (7.17) при $k \rightarrow 0$, называют акустическими. Употребляя термин "малые k ", мы не указали, по сравнению с чем. Величины $G(h)$ существенно отличны от нуля для $h \leq r_0$, где r_0 - радиус взаимодействия атомов в цепочке. Поэтому значения k , много меньшие $2\pi/r_0$, можно считать малыми и разлагать экспоненту в (7.15) по степеням k .

В частности, в случае взаимодействия с ближайшими соседями, когда каждый из атомов можно условно считать связанным пружинками с жесткостью κ с ближайшими к нему атомами, $r_0 = d$, а сила, действующая на атом в ячейке l со стороны правого атома, равна

$$F_+ = \kappa(u_{l+d} - u_l),$$

где $(u_{l+d} - u_l)$ - удлинение пружинки.

Аналогично, сила, действующая со стороны левого соседа, равна

$$F_- = \kappa(u_{l-d} - u_l).$$

Уравнения движения принимают вид

$$M\ddot{u}_l = \kappa(u_{l+d} + u_{l-d} - 2u_l).$$

Подставляя u_l в виде (7.14), получаем

$$\omega(k) = 2(\kappa/M)^{1/2} |\sin(kd/2)|. \quad (7.18)$$

При малых k $\omega(k) \approx d(\kappa/M)^{1/2}k$, следовательно $s = d(\kappa/M)^{1/2}$. Вид закона дисперсии $\omega(k)$ приведен на рис. 7.2.

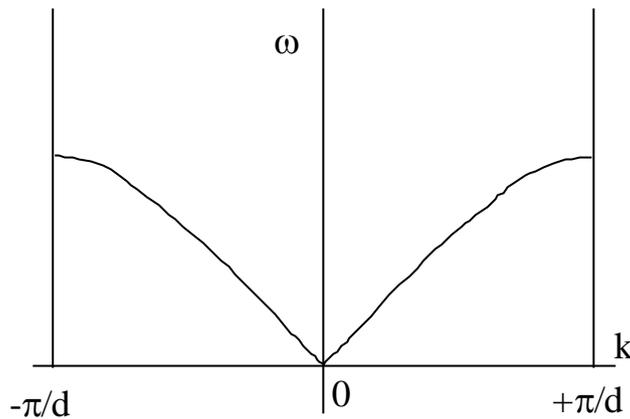


Рис.7.2. Закон дисперсии продольных акустических волн в линейной цепочке из одинаковых атомов.

Легко видеть, что при малых k групповая $v_{gp} = d\omega/dk$ и фазовая $v_{\phi} = \omega/k$ скорости волн совпадают и равны s . При $k=\pi/d$ $v_{gp}=0$, а $v_{\phi}=2s/\pi$.

Мы получили периодическую зависимость $\omega(k)$ с периодом $2\pi/d$. И это не случайно. Поскольку $l=nd$, где n - целое число, а

$$u_l = u_0 \exp(ikdn - i\omega t),$$

то изменение k на величину $2\pi/d$ не приводит к изменению ни одного из смещений u_l . То есть волны, для которых k отличаются на $g=2\pi m/d$, где m - целое число, неразличимы. Отметим, что g является вектором одномерной решетки, обратной по отношению к нашей цепочке.

По аналогии с проведенным рассмотрением можно сформулировать принцип, справедливый для решеток любой размерности: в дискретной периодической среде волновой вектор определен с точностью до вектора обратной решетки.

Поэтому \vec{k} выбирают обычно в пределах первой зоны Бриллюэна (в нашем случае $-\pi/d < k \leq \pi/d$).

В заключение данного раздела рассмотрим еще один вопрос. Предшествующее изложение было проведено для бесконечной цепочки. Что изменится, если мы ограничим ее размеры? Очевидно, что вблизи оборванных концов цепочки колебания будут происходить не так, как в середине. Для исключения этих граничных эффектов замкнем концы цепочки. Пусть в ней N атомов. Тогда условие замыкания имеет вид

$$u_N = u_0$$

и называется периодическим граничным условием Борна-Кармана.

Подставляя вместо u_N выражение (7.14), находим

$$\exp(ikdN) = 1,$$

или

$$k_j = 2\pi j / dN, \quad (7.19)$$

где j - целое число.

Эти значения k_j соответствуют собственным модам замкнутой ограниченной цепочки.

Полное число колебательных мод можно получить, разделив размер зоны Бриллюэна $2\pi/d$ на расстояние между k_j , отвечающим соседним модам, равное $2\pi/dN$. Их число равно N , то есть совпадает с числом степеней свободы атомов в цепочке. Это равенство числа степеней свободы атомов и числа колебательных мод сохраняется и при переходе к многомерным кристаллическим решеткам.

7.4. Двухатомная линейная цепочка

Рассмотрим теперь цепочку чередующихся атомов двух сортов (рис.7.1б), разделенных расстоянием $d/2$ (d - размер элементарной ячейки для такой цепочки). Ограничимся учетом взаимодействия ближайших соседей, соответствующую жесткость обозначим κ . Пусть M_1 и M_2 - массы атомов разных сортов, причем $M_2 > M_1$, а $u_{1,l}$ и $u_{2,l}$ - их смещения. Тогда, аналогично (7.17), получаем

$$M_1 \ddot{u}_{1,l} = \kappa(u_{2,l} + u_{2,l-d} - 2u_{1,l}); \quad (7.20)$$

$$M_2 \ddot{u}_{2,l} = \kappa(u_{1,l+d} + u_{1,l} - 2u_{2,l}).$$

Будем искать решение системы (7.20) в виде

$$u_{1,l} = u_{1,0} \exp(ikl - i\omega t);$$

$$u_{2,l} = u_{2,0} \exp[ik(l + d/2) - i\omega t]; \quad (7.21)$$

где $u_{1,0}$ и $u_{2,0}$ - амплитуды смещений, а l и $l+d/2$ - координата атомов соответствующего сорта в l -ой элементарной ячейке.

Подставляя (7.21) в (7.20), получаем

$$M_1 \omega^2 u_{1,0} = 2 \kappa [u_{1,0} - u_{2,0} \cos(kd/2)]; \quad (7.22)$$

$$M_2 \omega^2 u_{2,0} = 2 \kappa [u_{2,0} - u_{1,0} \cos(kd/2)].$$

Условие существования нетривиального решения системы двух линейных уравнений (7.22) имеет вид

$$\begin{vmatrix} 2\kappa - M_1 \omega^2 & -2\kappa \cos(kd/2) \\ -2\kappa \cos(kd/2) & 2\kappa - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (7.23)$$

Отсюда следуют два закона дисперсии для колебаний атомов цепочки:

$$\omega_{A,O}^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 \mp [(\omega_1^2 + \omega_2^2)^2 - 4\omega_1^2 \omega_2^2 \sin^2(kd/2)]^{1/2}, \quad (7.24)$$

где $\omega_1^2 = \kappa/M_1$, $\omega_2^2 = \kappa/M_2$, а знаки минус и плюс соответствуют акустическим (А) и оптическим (О) колебаниям. Графически эти зависимости изображены на рис.7.3.

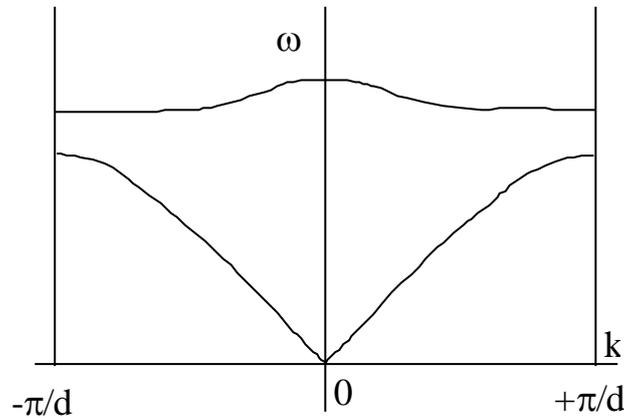


Рис.7.3. Законы дисперсии продольных акустических и оптических колебаний для случая двухатомной цепочки.

Разлагая (7.24) при малых k , легко получить, что для $k \ll 2\pi/d$

$$\omega_A = kd\omega_1\omega_2 / [2(\omega_1^2 + \omega_2^2)]^{1/2}, \quad (7.25)$$

а $\omega_O = [2(\omega_1^2 + \omega_2^2)]^{1/2}$.

На границе зоны Бриллюэна

$$\omega_A(\pi/d) = 2^{1/2} \omega_2; \quad \omega_O(\pi/d) = 2^{1/2} \omega_1.$$

Подставляя выражение (7.24) в одно из уравнений (7.22), находим соотношение между $u_{1,0}$ и $u_{2,0}$:

$$\frac{u_{1,0}}{u_{2,0}} = \frac{2\omega_1^2 \cos(kd/2)}{2\omega_1^2 - \omega_{A(O)}^2(k)}. \quad (7.26)$$

В частности, при $k \rightarrow 0$ для акустических колебаний $u_{1,0} = u_{2,0}$, то есть при $k=0$ цепочка смещается как единое целое. В то же время для оптических колебаний при $k \rightarrow 0$

$$u_{1,0}/u_{2,0} = -\omega_1^2/\omega_2^2 = -M_2/M_1. \quad (7.27)$$

То есть атомы одного сорта смещаются одинаково, смещение атомов разного сорта происходит в разные стороны так, чтобы центр масс элементарной ячейки оставался бы на месте.

В ионных кристаллах, где атомы разного сорта заряжены противоположно, при таком смещении возникает дипольный момент и колебания сильно взаимодействуют с электромагнитными волнами. Именно поэтому они получили название оптических.

Отметим, что число различных типов колебаний (два), называемых ветвями, совпадает с числом степеней свободы атомов в элементарной ячейке, а число различных значений k ограниченной цепочки совпадает с числом элементарных ячеек в ней.

7.5. Трехмерные кристаллы

Пусть в элементарной ячейке трехмерного кристалла имеется n атомов. Тогда число их степеней свободы равно $3n$ (каждый атом, как материальная точка, имеет три степени свободы). Следовательно, существует $3n$ ветвей колебаний. Три из них являются акустическими, так как в трехмерном пространстве существуют три независимых направления, по которым можно сместить кристалл как целое. Остальные $3n-3$ ветви являются оптическими. В частности, в кристалле с одним атомом на элементарную ячейку существуют только акустические ветви колебаний.

Рассмотрим кристалл в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами L_1 , L_2 , L_3 , стороны которого параллельны кристаллографическим осям. Тогда, используя условия Борна-Кармана, получаем разрешенные значения компонент волнового вектора

$$k_x = 2\pi j / L_1, \quad k_y = 2\pi p / L_2, \quad k_z = 2\pi q / L_3, \quad (7.28)$$

где j, p, q - целые числа.

Если изображать точки, задаваемые условием (7.28), в обратном пространстве, то они образуют решетку с элементарной ячейкой, объем которой равен

$$V_0 = (2\pi)^3 / L_1 L_2 L_3 = (2\pi)^3 / V,$$

где V - объем кристалла. На каждую такую ячейку приходится одна мода колебаний. Число мод колебаний, приходящихся на некоторый объем Ω в пространстве волновых векторов, равно

$$\Delta N_{\text{мод}} = \int_{\Omega} \frac{d^3 \vec{k}}{V_0} = V \int_{\Omega} \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} = V \frac{\Omega}{(2\pi)^3}. \quad (7.29)$$

Полное число мод, отвечающее одной ветви колебаний, можно найти, распространив интегрирование на всю зону Бриллюэна, объем которой равен $(2\pi)^3 / v_{\text{яч}}$, где $v_{\text{яч}}$ - объем элементарной ячейки в прямом пространстве:

$$N_{\text{мод}} = V / v_{\text{яч}} = N.$$

Здесь N - число элементарных ячеек в кристалле. Полное число мод равно произведению числа ветвей $3n$ на число мод для одной ветви N :

$$N_{\text{полн}} = 3nN$$

и совпадает с числом степеней свободы атомов кристалла.

Вернемся теперь к решению системы дифференциальных уравнений (7.10)

$$M_s \ddot{u}_{l,s}^j = - \sum_{j'=1}^3 \sum_{s'}^n \sum_{l'}^N G_{ss'}^{jj'}(\vec{h}) u_{l',s'}^{j'}. \quad (7.30)$$

Будем искать ее решение в виде:

$$u_{l,s}^j = \frac{u_s^j}{(M_s)^{1/2}} \exp[i(\vec{k}l - \omega t)]. \quad (7.31)$$

Подстановка его в (7.30) дает

$$\omega^2 u_s^j = \sum_{j'} \sum_{s'} \frac{G_{ss'}^{jj'}(\vec{k})}{(M_s M_{s'})^{1/2}} u_{s'}^{j'}. \quad (7.32)$$

Матрицу

$$D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) = \frac{G_{ss'}^{jj'}(\vec{k})}{(M_s M_{s'})^{1/2}} \quad (7.33)$$

называют динамической матрицей.

Окончательно

$$\sum_{j'} \sum_{s'} [D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{ss'} \delta_{jj'}] u_{s'}^{j'} = 0, \quad (7.34)$$

где $\delta_{ss'}$ и $\delta_{jj'}$ - дельта символы Кронекера:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \text{если } \alpha = \beta \\ 0, & \text{если } \alpha \neq \beta \end{cases}. \quad (7.35)$$

Выражение (7.34) представляет собой систему $3n$ линейных уравнений с нулевой правой частью.

Условие существования нетривиального решения этой системы

$$\det \| D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{ss'} \delta_{jj'} \| = 0 \quad (7.36)$$

приводит к уравнению степени $3n$ относительно переменной ω^2 . Его решение дает $3n$ законов дисперсии $\omega_p(\vec{k})$ где $p=1, 2 \dots 3n$. Но даже в случае $n=1$ мы имеем дело с кубическим уравнением, выражение для корней которого является достаточно громоздким. Для $n \geq 2$ аналитическое решение уравнения (7.36) в общем виде отсутствует, и его корни могут быть найдены только численными методами.

Подставив найденное значение $\omega_p(\vec{k})$ в (7.34), можно определить собственные векторы u_s^j , то есть выразить все остальные компоненты через u_1^1 (или любую другую компоненту). Сама же величина u_1^1 может

быть задана произвольно. Для определенности вводят нормированные собственные векторы, обозначаемые $e_s^j(p, \vec{k})$. Условия нормировки имеют вид

$$\sum_j \sum_s e_s^j(p, \vec{k}) e_s^j(q, \vec{k}) = \delta_{pq}, \quad (7.37a)$$

$$\sum_p e_s^j(p, \vec{k}) e_{s'}^{j'}(p, \vec{k}) = \delta_{jj'} \delta_{ss'}. \quad (7.37b)$$

Векторы $e_s^j(p, \vec{k})$ называют векторами поляризации. Вектор поляризации показывает, как сильно (по отношению к другим атомам) и куда смещается атом сорта s в волне с волновым вектором \vec{k} , относящейся к ветви под номером p .

Обсудим одно важное свойство получившихся решений. Как отмечалось в конце параграфа 7.2, уравнения движения инвариантны относительно комплексного сопряжения и изменения знака времени. Проведение обеих этих преобразований в (7.31) эквивалентно замене \vec{k} на $-\vec{k}$. Таким образом, уравнения (7.34) должны быть инвариантны относительно такой замены. Для этого необходимо и достаточно, чтобы динамическая матрица $D_{ss'}^{jj'}(\vec{k})$ была четной функцией волнового вектора. Но тогда четными функциями волнового вектора должны быть полученные из (7.34) законы дисперсии $\omega_p(\vec{k})$ и векторы поляризации $e_s^j(p, \vec{k})$.

Определив собственные частоты и найдя векторы поляризации, мы тем самым определили соотношение между амплитудами и фазами колебаний атомов в волне. Однако в силу линейности уравнений (7.30), смещения атомов определены с точностью до общего множителя, который характеризует амплитуду возникшей плоской волны. Обозначим его $Q_p(\vec{k})$. Тогда смещение на данной моде колебаний имеет вид

$$u_{l,s}^j(p, \vec{k}) = \frac{e_s^j(p, \vec{k})}{(M_s N)^{1/2}} Q_p(\vec{k}) \exp[i(\vec{k}l - \omega_p(\vec{k})t)]. \quad (7.38)$$

Сомножитель $N^{-1/2}$ выделен из $Q_p(\vec{k})$ для удобства.

Полное смещение отдельного атома кристалла представляет собой сумму его смещений на всех $3nN$ модах колебаний

$$u_{l,s}^j = \sum_p \sum_{\vec{k}} u_{l,s}^j(p, \vec{k}) = \sum_p \sum_{\vec{k}} \frac{e_s^j(p, \vec{k})}{(M_s N)^{1/2}} Q_p(\vec{k}) \exp[i(\vec{k}l - \omega_p(\vec{k})t)]. \quad (7.39)$$

Для завершения рассмотрения равновесной динамики решетки нам осталось найти величины $Q_p(\vec{k})$. Но для этого нам придется выйти за рамки классической физики. Дело в том, что атомы, составляющие кристалл, являются микроскопическими объектами. И для их корректного описания необходимо привлечение аппарата квантовой механики.

8. КВАНТОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. ФОНОНЫ

8.1. Диагонализация гамильтониана

В гармоническом приближении функция Гамильтона кристалла имеет вид

$$H = W_{кин} + \tilde{W}_{пот}, \quad (8.1)$$

где $W_{кин}$ и $\tilde{W}_{пот}$ задаются выражениями (7.4) и квадратичным по $\vec{u}_{\vec{l},s}^j$ слагаемым в (7.7), соответственно.

Рассмотрим сначала выражение для кинетической энергии.

Выразим $u_{\vec{l},s}^j$ согласно (7.39), сделав замену

$$q_p(\vec{k}) = Q_p(\vec{k}) \exp(-i\omega t),$$

$$u_{\vec{l},s}^j = \sum_p \sum_{\vec{k}} \frac{e_s^j(p, \vec{k})}{(M_s N)^{1/2}} q_p(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{l}). \quad (8.2)$$

Единственной зависящей от времени величиной в правой части уравнения (8.2) является $q_p(\vec{k})$. Поэтому

$$\dot{u}_{\vec{l},s}^j = \sum_p \sum_{\vec{k}} \frac{e_s^j(p, \vec{k})}{(M_s N)^{1/2}} \dot{q}_p(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{l}). \quad (8.3)$$

Подставляя это выражение в формулу (7.4), получаем

$$\begin{aligned} W_{кин} &= \frac{1}{2} \sum_{s=l}^n \sum_{\vec{l}}^N M_s (\dot{\vec{u}}_{\vec{l},s})^2 = \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^3 \sum_{s=1}^n \sum_{p,p'} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e_s^j(p, \vec{k}) \cdot \\ &\cdot e_s^j(p', \vec{k}') \dot{q}_p(\vec{k}) \dot{q}_{p'}(\vec{k}') \sum_{\vec{l}}^N \exp[i(\vec{k} + \vec{k}')\vec{l}]. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Сумма по \vec{l} в правой части (8.4) выражается через дельта-символ Кронекера $\delta_{\vec{k}+\vec{k}',0}$

$$\sum_{\vec{l}}^N \exp[i(\vec{k} + \vec{k}')\vec{l}] = N\delta_{\vec{k}+\vec{k}',0}.$$

Наличие сомножителя $\delta_{\vec{k}+\vec{k}',0}$ снимает суммирование по \vec{k}' , и выражение (8.4) принимает вид

$$W_{кин} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{s=1}^n \sum_{p,p'} \sum_{\vec{k}} e_s^j(p, \vec{k}) e_s^j(p', -\vec{k}) \dot{q}_p(\vec{k}) \dot{q}_{p'}(-\vec{k}). \quad (8.4a)$$

Как было показано в разделе 7.5, векторы поляризации являются четными функциями волнового вектора. Поэтому, используя соотношение (7.37a), получаем

$$\sum_j \sum_s e_s^j(p, \vec{k}) e_s^j(p', -\vec{k}) = \sum_j \sum_s e_s^j(p, \vec{k}) e_s^j(p', \vec{k}) = \delta_{pp'}.$$

Наличие сомножителя $\delta_{\vec{k}+\vec{k}',0}$ снимает суммирование по p' . Окончательно

$$W_{кин} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{\vec{k}} \dot{q}_p(\vec{k}) \dot{q}_p(-\vec{k}). \quad (8.5)$$

Перейдем теперь к преобразованию потенциальной энергии.

$$\tilde{W}_{ном}(\{u_{\vec{l},s}^j\}) = \frac{1}{2} \sum_{j',j=1}^3 \sum_{s',s=1}^n \sum_{\vec{l},\vec{l}'}^N G_{ss'}^{jj'}(\vec{l} - \vec{l}') u_{\vec{l},s}^j u_{\vec{l}',s'}^{j'}.$$

После подстановки (8.2) получаем

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{ном}(\{u_{\vec{l},s}^j\}) &= \frac{1}{2N} \sum_{j,j'=1}^3 \sum_{s,s'=1}^n \sum_{\vec{l},\vec{l}'}^N \sum_{p,p'} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} D_{ss'}^{jj'}(\vec{l} - \vec{l}') \cdot \\ &\cdot e_s^j(p, \vec{k}) e_{s'}^{j'}(p', \vec{k}') q_p(\vec{k}) q_{p'}(\vec{k}') \exp[i(\vec{k}\vec{l} + \vec{k}'\vec{l}')]. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Переходя от суммирования по \vec{l}' к суммированию по $\vec{h} = \vec{l} - \vec{l}'$, находим

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{nom}(\{u_{l,s}^j\}) &= \frac{1}{2N} \sum_{j,j'=1}^3 \sum_{s,s'=1}^n \sum_{\vec{l}}^N \sum_{p,p'} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}') \cdot \\ &\cdot e_s^j(p,\vec{k}) e_{s'}^{j'}(p',\vec{k}') q_p(\vec{k}) q_{p'}(\vec{k}') \exp[i(\vec{k} + \vec{k}')\vec{l}]. \end{aligned} \quad (8.6a)$$

Суммирование по \vec{l} и \vec{k}' снимаются, как и в случае кинетической энергии. Учитывая четность матрицы $D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}')$ и векторов поляризации по \vec{k}' , имеем

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{nom}(\{u_{l,s}^j\}) &= \frac{1}{2} \sum_{j,j'=1}^3 \sum_{s,s'=1}^n \sum_{p,p'} \sum_{\vec{k}} D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) \cdot \\ &\cdot e_s^j(p,\vec{k}) e_{s'}^{j'}(p',\vec{k}) q_p(\vec{k}) q_{p'}(-\vec{k}). \end{aligned} \quad (8.6б)$$

Согласно (7.34),

$$\sum_{j'} \sum_{s'} D_{ss'}^{jj'}(\vec{k}) e_{s'}^{j'}(p',\vec{k}) = \omega_{p'}^2(\vec{k}) e_s^j(p',\vec{k}).$$

Совершая эту подстановку, получаем

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{nom}(\{u_{l,s}^j\}) &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{s=1}^n \sum_{p,p'} \sum_{\vec{k}} \omega_{p'}^2(\vec{k}) e_s^j(p,\vec{k}) \cdot \\ &\cdot e_{s'}^j(p',\vec{k}) q_p(\vec{k}) q_{p'}(-\vec{k}). \end{aligned} \quad (8.6в)$$

Используя соотношение (7.37a), приходим к окончательному виду

$$\tilde{W}_{nom}(\{u_{l,s}^j\}) = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{\vec{k}} \omega_p^2(\vec{k}) q_p(\vec{k}) q_p(-\vec{k}). \quad (8.7)$$

В результате функция Гамильтониана нашей системы запишется как

$$H = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{\vec{k}} [\dot{q}_p(\vec{k}) \dot{q}_p(-\vec{k}) + \omega_p^2(\vec{k}) q_p(\vec{k}) q_p(-\vec{k})]. \quad (8.8)$$

В результате замены переменных мы свели функцию Гамильтона $3nN$ связанных друг с другом степеней свободы к сумме $3nN/2$ независимых друг от друга функций Гамильтона, каждая из которых описывает два связанных друг с другом колебания на модах, задаваемых квантовыми числами (p, \vec{k}) и $(p, -\vec{k})$. Для «расщепления» этих двух оставшихся степеней свободы необходимо каноническое преобразование, то есть линейное преобразование в объединенном пространстве обобщенных координат и обобщенных импульсов следующего вида

$$q_p(\vec{k}) = \frac{1}{2} [\tilde{q}_p(\vec{k}) + \tilde{q}_p(-\vec{k})] + \frac{i}{2\omega_p(\vec{k})} [\dot{\tilde{q}}_p(\vec{k}) + \dot{\tilde{q}}_p(-\vec{k})], \quad (8.9a)$$

$$\dot{q}_p(\vec{k}) = \frac{1}{2} [\dot{\tilde{q}}_p(\vec{k}) + \dot{\tilde{q}}_p(-\vec{k})] - \frac{i\omega_p(\vec{k})}{2} [\tilde{q}_p(\vec{k}) - \tilde{q}_p(-\vec{k})]. \quad (8.9b)$$

После подстановки (8.9) в (8.8) находим

$$H = \frac{1}{4} \sum_p \sum_{\vec{k}} \{ [\dot{\tilde{q}}_p(\vec{k})]^2 + [\dot{\tilde{q}}_p(-\vec{k})]^2 + \omega_p^2(\vec{k}) [\tilde{q}_p(\vec{k})]^2 + \omega_p^2(\vec{k}) [\tilde{q}_p(-\vec{k})]^2 \}. \quad (8.10)$$

Поскольку суммирование по \vec{k} в (8.10) происходит по всему обратному пространству, можно сделать замену переменных \vec{k} на $-\vec{k}$ вторым и четвертым слагаемых. В итоге

$$H = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{\vec{k}} \{ [\dot{\tilde{q}}_p(\vec{k})]^2 + \omega_p^2(\vec{k}) [\tilde{q}_p(\vec{k})]^2 \}. \quad (8.11)$$

Выражение (8.11) представляет собой сумму $3nN$ функций Гамильтона невзаимодействующих гармонических осцилляторов (нормальных мод) с массой $m=1$. Величины $\tilde{q}(\vec{k})$ называют нормальными координатами кристаллической решетки. Поскольку $m=1$, то

$$\dot{\tilde{q}}_p(\vec{k}) = \tilde{P}_p(\vec{k}),$$

где $\tilde{P}_p(\vec{k})$ - импульс, соответствующий данной нормальной координате.

Для того, чтобы получить из функции Гамильтона гамильтониан квантовой системы, заменим координаты и импульсы на их операторы. В результате гамильтониан кристалла в гармоническом приближении имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{\vec{k}} \{ \hat{P}_p^2(\vec{k}) + \omega_p^2(\vec{k}) \hat{q}_p^2(\vec{k}) \} \quad (8.12)$$

и представляет собой сумму $3nN$ гамильтонианов отдельных гармонических осцилляторов с массой $m=1$ и частотами $\omega_p(\vec{k})$.

8.2. Понятие о квазичастицах

При описании систем, состоящих из большого числа частиц, наибольших успехов физики достигли в случае идеальных или слабо неидеальных газов, то есть систем, в которых потенциальная энергия взаимодействия между частицами газа на характерном расстоянии $r_0 = n^{-1/3}$ (n – концентрация частиц) намного меньше, чем средняя кинетическая энергия частицы $W_{кин}$.

Равновесные характеристики и кинетические коэффициенты идеального газа могут быть найдены из первых принципов. Слабое взаимодействие между частицами учитывается в дальнейшем по теории возмущений.

Слабо неидеальными являются разреженные газы нейтральных классических частиц (а также плотные ферми-газы). С увеличением плотности газа характерная потенциальная энергия взаимодействия частиц $W_{пот}(r_0)$ растет и становится порядка $W_{кин}$. В этом случае учитывать взаимодействие частиц по теории возмущений уже нельзя. Расчет характеристик такой системы становится очень трудной задачей: энергия частицы зависит от положений соседних частиц, а те, в свою очередь, сильно взаимодействуют со своими соседями. В итоге необходимо решать задачу о согласованном поведении огромного числа частиц. Именно поэтому до сих пор не создана последовательная микроскопическая теория жидкостей и плотных газов.

Для атомов в твердых кристаллических телах выполнено обратное неравенство: $W_{пот}(r_0) \gg W_{кин}$. Причем это неравенство справедливо вплоть до температуры плавления. Именно это определяет характер движения атомов или ионов, образующих твердое тело: они совершают малые колебания вблизи своих положений равновесия.

Казалось бы, мы имеем дело с системой сильно взаимодействующих частиц и встречаемся при ее описании с такими же трудностями, как и в

случае жидкостей. Но это не так. При абсолютном нуле температуры, когда равновесная система находится в основном состоянии (в состоянии с наименьшей энергией), характерная удельная энергия связи атомов (энергия связи в расчете на один атом) составляет величину ε_0 порядка нескольких электрон-вольт. При повышении температуры до некоторого значения T энергия отдельного атома увеличивается на величину порядка T (здесь и далее мы будем температуру измерять в энергетических единицах). При этом вплоть до температуры плавления $T \ll \varepsilon_0$, то есть энергия отдельного атома, составляющего твердое тело, изменяется на относительно малую величину.

То же самое можно сказать и обо всем твердом теле: его энергия изменяется слабо по сравнению с энергией основного состояния. Другими словами, с ростом температуры система переходит в возбужденное состояние (с энергией большей, чем у основного), но энергия этого возбужденного состояния отличается от энергии основного состояния на малую, по сравнению с самой энергией, величину.

Именно это последнее условие является ключевым при введении понятия квазичастиц. Если оно выполнено, то можно после некоторых хитроумных, но тождественных преобразований показать, что любое слабовозбужденное состояние системы (каковых может быть сколь угодно много) отличается от основного возникновением некоторого числа слабо взаимодействующих между собой (и окружением) объектов, которые и называют квазичастицами.

Поскольку эти объекты появились в результате удачного описания состояния системы сильно взаимодействующих между собой частиц (в нашем примере – атомов) и в виде одиночных образований (вне нашей системы, в вакууме, например) не существуют, то в их название ввели приставку «квази».

Так как квазичастицы слабо взаимодействуют друг с другом, то их совокупность является почти идеальным газом и легко может быть описана. Зная характеристики основного состояния, можно найти таковые для огромного числа слабовозбужденных состояний, которые и играют главную роль при температурах $T \ll \varepsilon_0$. В частности, используя соответствующие квазичастицы, можно описать поведение кристаллической решетки во всем температурном диапазоне ее существования (вплоть до температуры плавления).

Конечно, сама процедура введения квазичастиц, то есть сведение системы сильно взаимодействующих объектов к системе слабо взаимодействующих квазичастиц, отнюдь не проста и не всегда, даже если выполнено ключевое условие, может быть проведена до конца. Но мы с вами рассмотрим те случаи, когда это удастся сделать.

8.3. Фононы

Задача об одном гармоническом осцилляторе была решена в курсе квантовой механики. В частности, было показано, что собственные значения энергии осциллятора E_n равны

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad (8.13)$$

где ω - частота гармонического осциллятора, а $n=0, 1, 2, \dots$ - номер уровня.

В силу эквидистантности уровней энергии гармонического осциллятора можно считать, что n - это число квантов энергии величиной $\hbar\omega$ в данном состоянии.

Энергия колебаний кристаллической решетки представляет собой сумму энергий этих $3nN$ осцилляторов:

$$E = \sum_p \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_p(\vec{k}) [n_p(\vec{k}) + 1/2]. \quad (8.14)$$

Кроме того, можно ввести для каждого осциллятора операторы $\hat{a}_p(\vec{k})$ и $\hat{a}_p^+(\vec{k})$ - операторы уничтожения и рождения кванта

$$\hat{a}_p(\vec{k}) = \left[\left(\frac{\omega_p(\vec{k})}{\hbar} \right)^{1/2} \hat{q}_p(\vec{k}) + \frac{i}{(\hbar\omega_p(\vec{k}))^{1/2}} \hat{P}_p(\vec{k}) \right] / (2)^{1/2}, \quad (8.15)$$

$$\hat{a}_p^+(\vec{k}) = \left[\left(\frac{\omega_p(\vec{k})}{\hbar} \right)^{1/2} \hat{q}_p(\vec{k}) - \frac{i}{(\hbar\omega_p(\vec{k}))^{1/2}} \hat{P}_p(\vec{k}) \right] / (2)^{1/2}. \quad (8.16)$$

Оператор уничтожения \hat{a} , действуя на состояние, в котором находится n квантов (обозначим ψ -функцию такого состояния $|n\rangle$), уменьшает количество квантов на единицу, то есть переводит систему в состояние $|n-1\rangle$.

$$\hat{a}|n\rangle = (n)^{1/2}|n-1\rangle. \quad (8.17a)$$

Если же $n=0$, то $\hat{a}|0\rangle=0$, то есть дальнейшее уменьшение числа квантов невозможно.

Оператор рождения \hat{a}^+ , наоборот, увеличивает число квантов на единицу, переводя систему из состояния $|n\rangle$ в состояние $|n+1\rangle$:

$$\hat{a}^+|n\rangle=(n+1)^{1/2}|n+1\rangle. \quad (8.176)$$

Оператор числа квантов \hat{n} , собственным значением которого и является число квантов n , выражается через операторы \hat{a} и \hat{a}^+ как

$$\hat{n}=\hat{a}^+\hat{a}. \quad (8.18)$$

Легко поверить, что

$$\hat{n}|n\rangle=n|n\rangle. \quad (8.19)$$

Операторы $\hat{a}_p(\vec{k})$ и $\hat{a}_p^+(\vec{k})$, относящиеся к разным осцилляторам, коммутируют друг с другом, а для одного и того же осциллятора

$$\hat{a}_p(\vec{k})\hat{a}_p^+(\vec{k})-\hat{a}_p^+(\vec{k})\hat{a}_p(\vec{k})=1. \quad (8.20)$$

Гамильтониан кристаллической решетки в гармоническом приближении может быть выражен через операторы $\hat{a}_p(\vec{k})$, $\hat{a}_p^+(\vec{k})$ следующим образом

$$\hat{H}=\sum_p\sum_{\vec{k}}\hbar\omega_p(\vec{k})[\hat{a}_p^+(\vec{k})\hat{a}_p(\vec{k})+1/2]. \quad (8.21)$$

Теперь настала пора ввести первую в нашем рассмотрении квазичастицу. По аналогии с фотонами - квантами электромагнитных волн, можно ввести квазичастицу - квант упругой волны. Она и называется очень похоже - фонон.

Энергия фонона данной нормальной моды колебаний

$$\varepsilon_p(\vec{k})=\hbar\omega_p(\vec{k}), \quad (8.22)$$

и его импульс

$$\vec{p}=\hbar\vec{k}. \quad (8.23)$$

Следует отметить, что поскольку волновой вектор определен с точностью до вектора обратной решетки \vec{g} , то и импульс квазичастицы определен с точностью до вектора $\hbar\vec{g}$. Чтобы подчеркнуть этот факт, его называют "квазиимпульсом".

Операторы $\hat{a}_p(\vec{k})$, $\hat{a}_p^+(\vec{k})$ - это операторы рождения и уничтожения фонона, принадлежащего данной моде колебаний.

В силу соотношения (8.20) фононы являются бозе-частицами (бозонами) и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Действительно, спин фонона равен нулю. Число фононов в кристалле не сохраняется, поэтому их химический потенциал равен нулю.

Энергию колебаний кристалла в гармоническом приближении можно записать в виде

$$E = \sum_p \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_p(\vec{k})/2 + \sum_p \sum_{\vec{k}} \varepsilon_p(\vec{k})n_p(\vec{k}), \quad (8.24)$$

то есть как энергию нулевых колебаний плюс энергия невзаимодействующих квазичастиц-фононов. Энергия нулевых колебаний

$$E_0 = \sum_p \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_p(\vec{k})/2$$

вместе с энергией $W_{nom}(\{r_{l,s}^{j(0)}\})$ в (7.7) составляют энергию основного состояния.

Поэтому мы можем представить энергию возбужденного состояния кристалла как сумму энергии его основного состояния и энергии невзаимодействующих в гармоническом приближении фононов.

Такое представление, как отмечалось в разделе 8.2, существенно облегчает описание поведения системы.

8.4. Ангармонизм

Поскольку оператор числа фононов (8.19) коммутирует с гамильтонианом (8.20), то без учета ангармонических членов и ряда других взаимодействий (например, электрон-фононного) число фононов остается неизменным.

Предположим, что внешнее периодическое воздействие возбудило колебание на моде, частота которой совпадает с частотой внешнего воздействия. На квантовом языке это означает, что число фононов этой моды намного превосходит равновесное значение. Устраним теперь

внешнее воздействие. Если число фононов остается неизменным, то возбужденные колебания никогда не затухнут. На самом деле, произойдет переход энергии от данной моды к другим. В результате колебания затухнут, а их энергия перейдет в тепловую, то есть установится равновесное распределение фононов при новой, более высокой температуре. Для того, чтобы этот процесс осуществлялся, необходимо, чтобы исчезали фононы, принадлежащие возбужденной моде, и возникали фононы других мод. Именно такие процессы, как будет показано ниже, описываются ангармоническими слагаемыми в операторе потенциальной энергии. Таким образом, для описания процессов релаксации фононной подсистемы необходим учет ангармонизмов, то есть слагаемых, содержащих третью и более высокие степени смещений атомов $u_{l,s}^j$, в (7.7).

Рассмотрим, к каким фононным процессам они приводят. Сравнивая выражения (8.9а) и (8.15), (8.16) легко увидеть, что оператор

$$\hat{q}_p(\vec{k}) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_p(\vec{k})} \right)^{1/2} [\hat{a}_p(\vec{k}) + \hat{a}_p^+(-\vec{k})]. \quad (8.25)$$

Операторы смещения атомов $\hat{u}_{l,s}^j$ выражаются через $\hat{q}_p(\vec{k})$ формулой, которая отличается от выражения (8.2) заменой величин $u_{l,s}^j$ и $q_p(\vec{k})$ на их операторы.

Таким образом, оператор смещения атома, является линейной комбинацией операторов рождения и уничтожения фононов:

$$\begin{aligned} \hat{u}_{l,s}^j = \sum_p \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar}{2NM_s\omega_p(\vec{k})} \right)^{1/2} e_s^j(p, \vec{k}) \cdot \\ \cdot [\hat{a}_p(\vec{k}) + \hat{a}_p^+(-\vec{k})] \exp(i\vec{k}\vec{l}). \end{aligned} \quad (8.26)$$

Квадратичное по смещениям слагаемое в операторе потенциальной энергии (смотри формулу (7.7)) вместе с оператором кинетической энергии приводятся к виду (8.20). Кубическое по смещениям слагаемое в (7.7) после подстановки в него выражения (8.26) сведется к суперпозиции следующих комбинаций операторов \hat{a} и \hat{a}^+ с некоторыми коэффициентами (трехфононные процессы):

$$\hat{a}_{p_3}^+(\vec{k}_3)\hat{a}_{p_2}^+(\vec{k}_2)\hat{a}_{p_1}(\vec{k}_1), \hat{a}_{p_1}^+(\vec{k}_1)\hat{a}_{p_2}(\vec{k}_2)\hat{a}_{p_3}(\vec{k}_3),$$

$$\hat{a}_{p_3}^+(\vec{k}_3)\hat{a}_{p_2}^+(\vec{k}_2)\hat{a}_{p_1}^+(\vec{k}_1), \hat{a}_{p_3}(\vec{k}_3)\hat{a}_{p_2}(\vec{k}_2)\hat{a}_{p_1}(\vec{k}_1).$$

Первое выражение отвечает уничтожению одного фотона ветви p_1 , с волновым вектором \vec{k}_1 , и возникновению двух фотонов ветвей p_2 и p_3 , с волновыми векторами \vec{k}_2 и \vec{k}_3 . а второе - уничтожению двух фотонов ветвей p_2 и p_3 , с волновыми векторами \vec{k}_2 и \vec{k}_3 и возникновению одного фотона ветви p_1 с волновым вектором \vec{k}_1 . Первый процесс называют процессом распада фотона на два (рис. 8.1а), а второй - процессом слияния двух фотонов в один (рис. 8.1б).

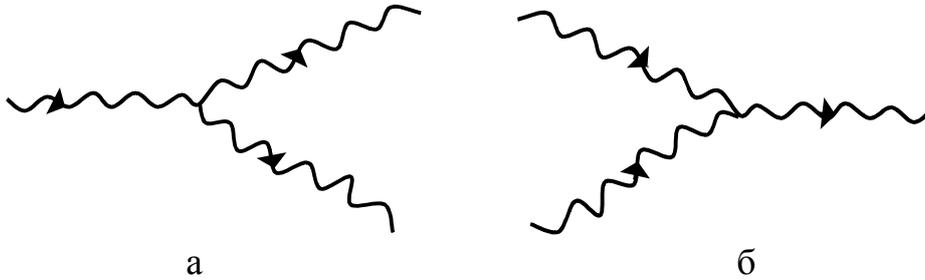


Рис.8.1. Трехфотонные процессы.

Последние два выражения олицетворяют нефизические процессы одновременного рождения "из ничего" и исчезновения "в никуда" трех фотонов. Такие процессы невозможны, так как нарушают закон сохранения энергии.

Можно показать аналогично тому, как это было сделано для квадратичного по $u_{l,s}^j$ слагаемого, что сумма квазиимпульсов частиц в процессах распада и слияния должна сохраняться (с точностью до вектора обратной решетки). Это есть выражение закона сохранения импульса. В частности, для процесса распада

$$\hbar\vec{k}_1 = \hbar\vec{k}_2 + \hbar\vec{k}_3 + \hbar\vec{g}. \quad (8.27)$$

Если $\vec{g} = 0$, то это обычный процесс с сохранением импульса. Его называют нормальным процессом (N -процессом). В нормальном процессе импульс системы взаимодействующих в этом процессе квазичастиц (в данном случае фотонов) сохраняется. Если же $\vec{g} \neq 0$, то импульс системы

квазичастиц не сохраняется, а часть его, равная $\hbar\vec{g}$, передается кристаллу в целом. Такие процессы называют процессами переброса или U -процессами.

Кроме того, в указанных процессах должен выполняться закон сохранения энергии. Для процесса распада фонона закон сохранения энергии имеет вид

$$\hbar\omega_{p_1}(\vec{k}_1) = \hbar\omega_{p_2}(\vec{k}_2) + \hbar\omega_{p_3}(\vec{k}_3). \quad (8.28)$$

Отметим, что законы сохранения для прямого и обратного процессов тождественны.

Изображенные на рис.8.1 процессы распада и слияния фононов изменяют число фононов данной моды колебаний и приводят к переходу энергии от одной моды к другой. Благодаря им устанавливается равновесие между модами в фононной подсистеме кристалла.

Если учесть ангармонизм, содержащий четвертую степень $u_{l,s}^j$, то появятся четырехфононные процессы слияния трех фононов в один (рис.8.2а) и распада фонона на три (рис.8.2б), а также рассеяния фононов друг на друге (рис.8.2в). Однако вероятности таких процессов содержат по сравнению с вероятностями трехфононных процессов дополнительную малость $(u_{l,s}^j/d)^2$.

Ангармонизмом обусловлены процессы теплового расширения кристаллов - увеличения их линейных размеров с ростом температуры. В гармоническом приближении положения равновесия атомов, а, следовательно, и размеры кристалла остаются неизменными. Учет ангармонизмов позволяет объяснить возрастание расстояний между положениями равновесия с увеличением температуры.

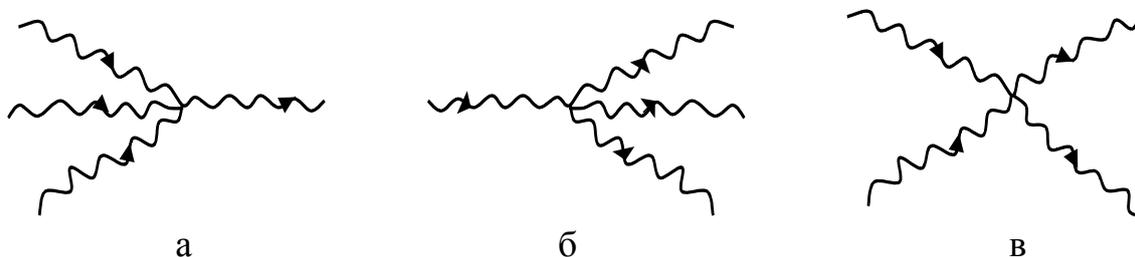


Рис.8.2. Четырехфононные процессы.

9. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

9.1. Энергия колебаний

Рассмотрим термодинамически равновесные колебания кристаллической решетки в гармоническом приближении.

Волновая функция системы в равновесном состоянии представляет собой суперпозицию большого числа волновых функций состояния с различным числом фононов на каждой из мод. Поэтому среднее число фононов на данной моде в этом равновесном состоянии может быть не только целым, но и любым неотрицательным числом.

Формула для среднего числа фононов на данной моде $\langle n_p(\vec{k}) \rangle$ полностью аналогична формуле Планка для фотонов и выводится совершенно так же:

$$\langle n_p(\vec{k}) \rangle = [\exp(\hbar\omega_p(\vec{k})/T) - 1]^{-1}. \quad (9.1)$$

Она представляет собой частный случай распределения Бозе - Эйнштейна с химическим потенциалом, равным нулю.

Согласно формуле (8.14), средняя энергия данного равновесного состояния

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = \sum_{p,\vec{k}} \hbar\omega_p(\vec{k}) \left[\frac{1}{2} + \langle n_p(\vec{k}) \rangle \right] &= \frac{1}{2} \sum_{p,\vec{k}} \hbar\omega_p(\vec{k}) + \\ &+ \sum_{p,\vec{k}} \hbar\omega_p(\vec{k}) \langle n_p(\vec{k}) \rangle. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Первое слагаемое в правой части (9.2), представляющее собой энергию нулевых колебаний кристалла E_0 , отнюдь не является несущественной постоянной. В гелии эта энергия превосходит энергию плавления кристалла. Поэтому при атмосферном давлении гелий остается жидким вплоть до абсолютного нуля температуры.

Переходя согласно (7.29), от суммирования по \vec{k} к интегрированию по первой зоне Бриллюэна, находим

$$\langle E \rangle = E_0 + V \sum_p \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_p(\vec{k})}{\exp(\hbar\omega_p(\vec{k})/T) - 1}. \quad (9.3)$$

Полученное выражение для $\langle E \rangle$ позволяет определить теплоемкость кристалла при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \quad (9.4)$$

$$= V \sum_p \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\exp(\hbar \omega_p(\vec{k})/T)}{[\exp(\hbar \omega_p(\vec{k})/T) - 1]^2} \left(\frac{\hbar \omega_p(\vec{k})}{T} \right)^2.$$

9.2. Случай высоких температур

В пределе $\hbar \omega_p(\vec{k}) \ll T$ можно получить выражение для теплоемкости кристалла, не конкретизируя вид законов дисперсии $\omega_p(\vec{k})$.

Действительно, разложим $\exp(\hbar \omega_p(\vec{k})/T)$ в ряд по малому параметру $\hbar \omega_p(\vec{k})/T$ вплоть до линейных по этому параметру членов:

$$\exp(\hbar \omega_p(\vec{k})/T) \approx 1 + \hbar \omega_p(\vec{k})/T + \dots \quad (9.5)$$

Подставляя (9.5) в формулу (9.4), с точностью до $\hbar \omega_p(\vec{k})/T$ находим

$$C_V = V \sum_p \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} = \sum_p \frac{V}{(2\pi)^3} V_{3B} = \sum_p N = 3nN, \quad (9.6)$$

где V_{3B} – объем зоны Бриллюэна.

Таким образом, в области высоких температур вклад колебаний кристаллической решетки в теплоемкость кристалла, являющийся определяющим, не зависит от температуры. Зависимость (9.6) носит название закона Дюлонга и Пти. Его также можно получить в рамках классической физики, основываясь на законе равнораспределения, согласно которому на каждую колебательную степень свободы приходится, в среднем, энергия, равная T . Общее число степеней свободы в кристалле равно $3nN$. Следовательно, $\langle E \rangle = 3nNT$, а $C_V = 3nN$.

9.3. Модель Эйнштейна

Для исследования теплоемкости в области температур $\hbar \omega_p(\vec{k}) \geq T$ необходимо задаться конкретным видом закона дисперсии. Эйнштейн

предложил модель, согласно которой $\omega_p(\vec{k}) = \omega_p = const$, то есть не зависит от волнового вектора. Такая модель качественно описывает оптические ветви, для которых реально $\omega_p(\vec{k})$ изменяется в интервале $(\omega_{\min}, \omega_{\max})$, причем ω_{\min} и ω_{\max} - одного порядка величина. Для акустических ветвей модель Эйнштейна в области низких температур не применима.

Поскольку ω_p не зависит от \vec{k} , то интегрирование по \vec{k} в (9.4) дает для теплоемкости одной ветви с номером p

$$C_V^p = N \frac{\exp(\hbar\omega_p/T)}{[\exp(\hbar\omega_p/T) - 1]^2} \left(\frac{\hbar\omega_p}{T} \right)^2. \quad (9.7)$$

Для $\hbar\omega_p \gg T$

$$C_V^p = N(\hbar\omega_p/T)^2 \exp(-\hbar\omega_p/T). \quad (9.8)$$

Таким образом, вклад в теплоемкость оптических мод в области низких температур экспоненциально мал. Этот вывод кардинально расходится с предсказанием классической статистики (9.6), поскольку квазиклассическое приближение хорошо работает, когда характерная тепловая энергия T намного превосходит энергию кванта $\hbar\omega_p$. В противном случае классический результат не применим.

В области $\hbar\omega_p \gg T$ оптические фононы "вымерзают". Соответствующее им среднее значение числа фононов $\langle n_p \rangle$ экспоненциально мало, и поэтому вклада в теплоемкость они практически не вносят. Теплоемкость кристаллической решетки в этом случае определяется акустическими ветвями, к рассмотрению которых мы и переходим.

9.4. Модель Дебая

В основе модели Дебая лежат следующие два предположения:

1. Закон дисперсии фононов предполагается изотропным и линейным, то есть

$$\omega_p(k) = s_p k,$$

где $s_p = const$.

2. Первая зона Бриллюэна, которая представляет собой многогранник в пространстве волновых векторов, заменяется на шар с тем же объемом. Радиус этого шара q_D (дебаевский волновой вектор) находится из условия равенства объемов:

$$V_{3B} = 8\pi^3 / v_{яч} = 4\pi q_D^3 / 3, \quad (9.10)$$

где $v_{яч}$ - объем элементарной ячейки в координатном пространстве. Отсюда

$$q_D = (6\pi^2 / v_{яч})^{1/3}. \quad (9.11)$$

В области низких температур, когда $\hbar\omega_{\max} \gg T$, где ω_{\max} - максимальная частота акустической ветви, акустические фононы с большими волновыми векторами выморожены, а присутствующие в кристалле фононы с энергиями $\hbar\omega_p(\vec{k}) \leq T$ обладают волновыми векторами $k \ll q_D$, для которых линейный закон дисперсии является хорошим приближением.

Найдем, используя выражение (9.3) и закон дисперсии (9.9), энергию акустических фононов. Переходя к сферическим координатам и выполняя интегрирование по углам в (9.3), получим

$$\langle E^{ак} \rangle = E_0^{ак} + V \sum_{p=1}^3 \int_0^{q_D} \frac{k^2 dk}{2\pi^2} \frac{\hbar s_p k}{\exp(\hbar s_p k / T) - 1}. \quad (9.12)$$

Сделаем замену переменных

$$z_p = \hbar s_p k / T. \quad (9.13)$$

Тогда

$$\langle E^{ак} \rangle = E_0^{ак} + V \sum_{p=1}^3 \frac{T^4}{2\pi^2 (\hbar s_p)^3} \int_0^{\hbar s_p q_D / T} \frac{z^3 dz}{\exp(z) - 1}. \quad (9.14)$$

В области низких температур, когда $\hbar s_p q_D \gg T$, верхний предел интегрирования в (9.14) можно заменить на бесконечность, так как основной вклад в значение интеграла в этом случае дает область значений переменной $z \sim 1$, а при $z \gg 1$ подинтегральное выражение экспоненциально мало. После этого получившийся интеграл представляет собой число

$$\int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{\exp(z) - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

а

$$\langle E^{ак} \rangle = E_0^{ак} + \frac{\pi^2 VT^4}{30 \hbar^3} \sum_{p=1}^3 s_p^{-3}. \quad (9.15)$$

Введем усредненную скорость звука s для акустических ветвей

$$s^{-3} = \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 s_p^{-3}. \quad (9.16)$$

После этого $\langle E^{ак} \rangle$ примет вид

$$\langle E^{ак} \rangle = E_0^{ак} + \frac{\pi^2 VT^4}{10(\hbar s)^3}. \quad (9.17)$$

Величину $\theta_D = \hbar s q_D$ называют температурой Дебая кристалла. Характерные значения $\theta_D \sim \hbar \omega_{omm}$. Вклад акустических ветвей в низкотемпературную теплоемкость кристаллической решетки равен

$$C_V^{ак} = \left(\frac{\partial \langle E^{ак} \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2 V q_D^3 T^3}{5 \theta_D^3} = \frac{12\pi^4}{5} N \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3. \quad (9.18)$$

Поскольку он намного превосходит вклад оптических ветвей, то можно считать, что при $T \ll \theta_D$ $C_V \propto T^3$. Вид зависимости $C_V(T)$ приведен на рис.9.1.

При $T \gg \theta_D$, как легко убедиться, мы получаем из (9.14) закон Дюлонга и Пти.

Отметим, что основной вклад в низкотемпературную ($T \ll \theta_D$) теплоемкость кристаллической решетки вносят акустические фононы с "тепловыми" волновыми векторами k_T , равными

$$k_T \sim q_D T / \theta_D. \quad (9.19)$$

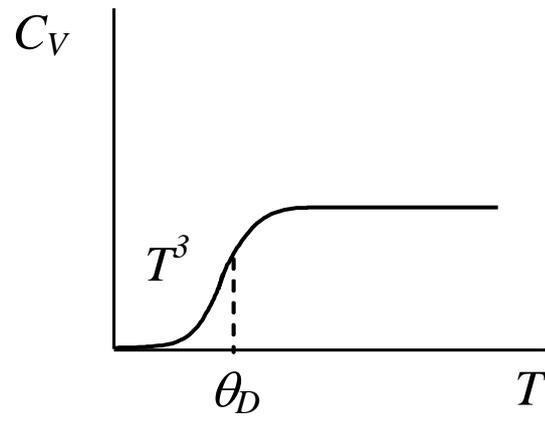


Рис.9.1. Зависимость теплоемкости кристаллической решетки от температуры.

10. СПЕКТРАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ (ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ). ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

10.1. Спектральная плотность состояний

Пусть dN_ω - число фононных мод с частотами, лежащими в узком интервале частот от ω до $\omega+d\omega$. Введем величину $\nu(\omega)$, называемую спектральной плотностью колебаний решетки или плотностью фононных состояний:

$$\nu(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dN_\omega}{d\omega}. \quad (10.1)$$

Отметим, что $\nu(\omega)$ не зависит от V . Спектральная плотность удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty \nu(\omega) d\omega = 3n / v_{яч}. \quad (10.2)$$

Зная законы дисперсии фононных ветвей, можно определить плотность фононных состояний как

$$\nu(\omega) = \sum_p \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \delta[\omega - \omega_p(\vec{k})], \quad (10.3)$$

где $\delta(\omega)$ - дельта-функция Дирака, а интеграл в (10.3) берется по первой зоне Бриллюэна.

Определим плотность состояний фононов в модели Дебая. Аналогично (9.12)

$$\nu(\omega) = \sum_{p=1}^3 \int_0^{q_D} \frac{k^2 dk}{2\pi^2} \delta[\omega - s_p k]. \quad (10.4)$$

Совершая замену переменных $\omega_p = s_p k$, получаем

$$\nu(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{p=1}^3 s_p^{-3} \int_0^{s_p q_D} \delta[\omega - \omega_p] \omega_p^2 d\omega_p. \quad (10.5)$$

Для $\hbar\omega \ll \theta_D$ аргумент δ -функции обращается в ноль на интервале интегрирования.

Согласно свойству δ -функции,

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} f(\omega)\delta(a-\omega)d\omega = \begin{cases} f(a), & \text{если } \omega_1 < a < \omega_2, \\ 0, & \text{если } a > \omega_2 \text{ или } a < \omega_1. \end{cases}$$

Поэтому для $\hbar\omega \ll \theta_D$

$$v(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \omega^2 \sum_{p=1}^3 s_p^{-3} = \frac{3}{2\pi^2 s^3} \omega^2. \quad (10.6)$$

Вид плотности фоновых состояний для реального акустического и оптического законов дисперсии в трехмерном кристалле изображен на рис.10.1а,б соответственно.

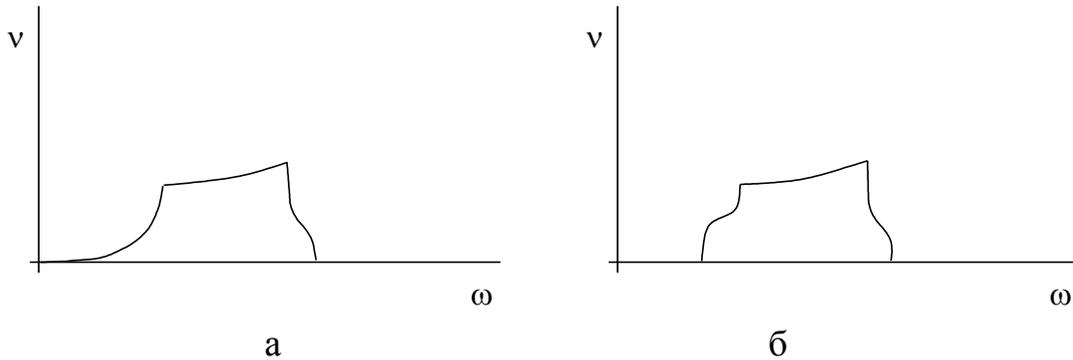


Рис.10.1. Плотность фоновых состояний в трехмерном кристалле в случае акустической (а) и оптической (б) ветви колебаний.

На нем видны изломы - особые точки. Они называются особенностями Ван-Хова и возникают при значениях ω , соответствующих особым точкам закона дисперсии $\omega_p(\vec{k})$ - таким точкам, в которых обращается в нуль групповая скорость фононов или, другими словами, одновременно обращаются в нуль частные производные $\frac{\partial \omega_p(\vec{k})}{\partial k_x}$, $\frac{\partial \omega_p(\vec{k})}{\partial k_y}$,

$$\frac{\partial \omega_p(\vec{k})}{\partial k_z}.$$

Пусть точка \vec{k}_0 - особая точка для закона дисперсии $\omega_p(\vec{k})$. Разложим функцию $\omega_p(\vec{k})$ вблизи \vec{k}_0 с точностью до квадратичных по $\vec{k} - \vec{k}_0$ членов. При этом разность $\omega_p(\vec{k}) - \omega_p(\vec{k}_0)$ будет представлять собой квадратичную форму по переменным $k_x - k_{0x}$, $k_y - k_{0y}$, $k_z - k_{0z}$. Выбором ориентации ортогональной системы координат приведем ее к диагональному виду. Тогда

$$\omega_p(\vec{k}) = \omega_p(\vec{k}_0) + \alpha_1(k_x - k_{0x})^2 + \alpha_2(k_y - k_{0y})^2 + \alpha_3(k_z - k_{0z})^2, \quad (10.7)$$

где $a_i = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega_p(\vec{k})}{\partial k_i^2} \Big|_{\vec{k}=\vec{k}_0}$.

Проклассифицируем эти особые точки в зависимости от знаков коэффициентов α_i .

- Случай положительных α_i отвечает минимуму закона дисперсии для оптических ветвей.
- Случай отрицательных α_i соответствует максимуму закона дисперсии.
- Если два коэффициента α_i из трех отрицательны, а один положителен, то это седловая точка первого типа, а если наоборот: один отрицателен, а два положительны - то седловая точка второго типа.

Рассмотрим поведение функции $\nu(\omega)$ вблизи максимума закона дисперсии одной из ветвей. Подставляя (10.7) в (10.3), получаем

$$\nu_p(\omega) = \int \frac{dq_x dq_y dq_z}{(2\pi)^3} \delta[\omega - \omega_p(\vec{k}_0) - \alpha_1 q_x^2 - \alpha_2 q_y^2 - \alpha_3 q_z^2], \quad (10.8)$$

где $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

Если $\omega > \omega_p(\vec{k}_0)$, то в силу неравенства $\alpha_i < 0$ аргумент δ -функции в ноль не обращается и $\nu_p(\omega) = 0$.

Если же $\omega < \omega_p(\vec{k}_0)$, то сделав замену переменных

$$\tilde{q}_i = |\alpha_i|^{1/2} q_i, \quad (10.9)$$

находим

$$\begin{aligned} \nu_p(\omega) &= \int \frac{d\tilde{q}_x d\tilde{q}_y d\tilde{q}_z}{(2\pi)^3 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}} \delta[\omega - \omega_p(\vec{k}_0) + \tilde{q}^2] = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}} \int \tilde{q} d\tilde{q}^2 \delta[\omega - \omega_p(\vec{k}_0) + \tilde{q}^2] = \\ &= \frac{[\omega_p(\vec{k}_0) - \omega]^{1/2}}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}}. \end{aligned} \quad (10.10)$$

Таким образом, вблизи максимума

$$\nu_p(\omega) = \begin{cases} 0, & \text{если } \omega > \omega_p(\vec{k}_0), \\ \frac{[\omega_p(\vec{k}_0) - \omega]^{1/2}}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}}, & \text{если } \omega < \omega_p(\vec{k}_0). \end{cases} \quad (10.11)$$

Функция $\nu_p(\omega)$ имеет корневую особенность (см. рис.10.1). Производная функции $\nu_p(\omega)$ слева при $\omega \rightarrow \omega_p(\vec{k}_0) - 0$ стремится к $-\infty$, а справа при $\omega \rightarrow \omega_p(\vec{k}_0) + 0$ равна нулю.

В точке минимума оптического закона дисперсии ситуация полностью аналогична рассмотренной, и для получения $\nu_p(\omega)$ надо изменить знаки перед ω и $\omega_p(\vec{k}_0)$ в правой части выражения (10.11).

Исследуем теперь седловую точку первого типа. Пусть для определенности $\alpha_3 > 0$, а $\alpha_1, \alpha_2 < 0$.

После замены (10.9) приведем выражение (10.8) к виду

$$\nu_p(\omega) = \int \frac{d\tilde{q}_x d\tilde{q}_y d\tilde{q}_z}{(2\pi)^3 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}} \delta[\omega - \omega_p(\vec{k}_0) + \tilde{q}_x^2 + \tilde{q}_y^2 - \tilde{q}_z^2]. \quad (10.12)$$

Вводя новую переменную $\tilde{q}_\perp = (\tilde{q}_x^2 + \tilde{q}_y^2)^{1/2}$ и выражая $d^3\tilde{q}$ в цилиндрических координатах, получаем

$$\begin{aligned}
\nu_p(\omega) &= \int \frac{\tilde{q}_\perp d\tilde{q}_\perp d\tilde{q}_z}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}} \delta[\omega - \omega_p(\vec{k}_0) + \tilde{q}_\perp^2 - \tilde{q}_z^2] = \\
&= \frac{1}{8\pi^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}} \int_{-\tilde{q}_{zp}}^{\tilde{q}_{zp}} d\tilde{q}_z \int_0^{\tilde{q}_{zp}} d(\tilde{q}_\perp^2) \delta[\omega - \omega_p(\vec{k}_0) + \tilde{q}_\perp^2 - \tilde{q}_z^2]
\end{aligned} \tag{10.13}$$

где q_{zp} – величина порядка q_D , а $\tilde{q}_{zp} \sim |\alpha_i|^{1/2} q_{zp}$.

Если $\omega < \omega_p(\vec{k}_0)$, то аргумент δ -функции обращается в ноль при интегрировании по \tilde{q}_\perp^2 для любых $|\tilde{q}_z| \ll \tilde{q}_{zp}$. При этом

$$\nu_p = \frac{1}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}} \int_0^{\tilde{q}_{zp}} d\tilde{q}_z = const. \tag{10.14}$$

Более точное рассмотрение показывает, что формула (10.14) является оценкой по порядку величины, так как при $\tilde{q}_z \sim \tilde{q}_{zp}$ уже не применимо разложение (10.7). Однако ясно, что при $\omega < \omega_p(\vec{k}_0)$ $\nu_p(\omega)$ не имеет особенностей и слабо зависит от ω при малых $\omega - \omega_p(\vec{k}_0)$:

$$\nu_p(\omega) = const + O[\omega - \omega_p(\vec{k}_0)], \tag{10.15}$$

где $O(\gamma)$ – совокупность членов первой и более высоких степеней по параметру γ .

Если $\omega > \omega_p(\vec{k}_0)$, аргумент дельта-функции в (10.13) обращается в нуль при интегрировании по \tilde{q}_\perp^2 , только если $|\tilde{q}_z| > [\omega - \omega_p(\vec{k}_0)]^{1/2}$.

Следовательно,

$$\nu_p = \frac{1}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}} \int_{[\omega - \omega_p(\vec{k}_0)]^{1/2}}^{\tilde{q}_{zp}} d\tilde{q}_z = const - \frac{[\omega - \omega_p(\vec{k}_0)]^{1/2}}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}}, \tag{10.16}$$

то есть $\nu_p(\omega)$ имеет корневую особенность при $\omega > \omega_p(\vec{k}_0)$:

$$\left. \frac{\partial v_p(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega \rightarrow \omega_p(\vec{k}_0)+0} \rightarrow -\infty; \quad \left. \frac{\partial v_p(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega \rightarrow \omega_p(\vec{k}_0)-0} = const .$$

Седловая точка второго типа отличается от рассмотренной выше заменой знаков перед ω и $\omega_p(\vec{k}_0)$ в правой части выражения (10.13).

Для нее

$$v_p(\omega) = \begin{cases} const - \frac{[\omega_p(\vec{k}_0) - \omega]^{1/2}}{(2\pi)^2 |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3|^{1/2}}, & \text{если } \omega < \omega_p(\vec{k}_0); \\ const + O[\omega_p(\vec{k}_0) - \omega]^{1/2}, & \text{если } \omega > \omega_p(\vec{k}_0); \end{cases} \quad (10.17)$$

а

$$\left. \frac{\partial v_p(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega \rightarrow \omega_p(\vec{k}_0)+0} = const; \quad \left. \frac{\partial v_p(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega \rightarrow \omega_p(\vec{k}_0)-0} \rightarrow +\infty$$

Графически зависимость $v_p(\omega)$ в седловых точках обоих типов изображена на рис.10.1.

Согласно теореме Ван-Хова, в трехмерном случае закон дисперсии обладает, как минимум, одной седловой точкой каждого типа.

10.2. Локальные колебания

До сих пор мы изучали колебания идеальной решетки. Но реальные кристаллы содержат примеси, дислокации, плоские дефекты. Наличие дефектов в кристалле приводит как к изменению векторов поляризации колебаний атомов вблизи дефектов на частотах идеальной решетки, так и возникновению новых характерных частот, обусловленных неидеальностью решетки.

Пусть в кристалле имеется изотопический дефект с массой, меньшей, чем у атомов решетки. Поскольку электронная оболочка у этого примесного атома такая же, как и у атома решетки, то силовые постоянные кристалла остаются неизменными.

В этом случае наблюдается так называемое локальное колебание, то есть колебание примесного атома и окружающих его атомов матрицы на частоте, превосходящей частоты колебаний матрицы. Амплитуда таких колебаний экспоненциально спадает по мере удаления от примесного атома (рис.10.2а).

Локальные колебания возникают также, если силовые постоянные взаимодействия примеси с атомами матрицы превосходят силовые постоянные матрицы, а ее масса примерно равна или меньше массы атомов матрицы.

Если же частота колебаний примесного атома лежит в области частот колебаний матрицы, то возникает так называемое квазилокальное колебание. Амплитуда колебаний на такой моде также спадает по мере удаления от примесного атома, но выходит вдали от примеси на постоянное значение (рис. 10.26).

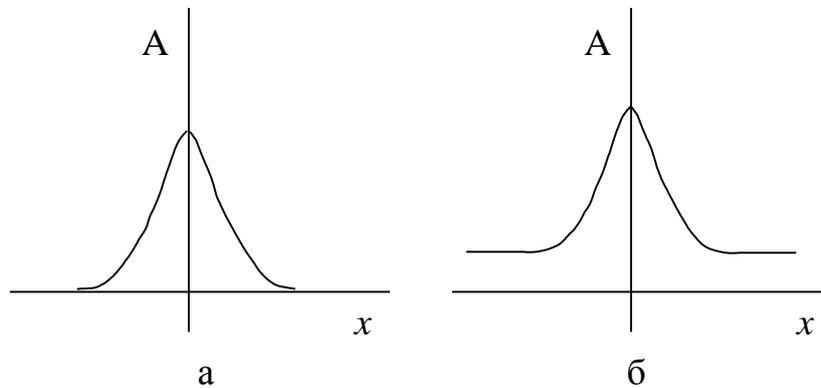


Рис.10.2. Зависимость амплитуды локальных (а) и квазилокальных (б) колебаний от расстояния до примесного атома.

10.3. Методы исследования фононных спектров

Основным методом исследования фононных спектров является неупругая дифракция нейтронов на кристалле. Для проведения эксперимента выбираются "тепловые" нейтроны с дебройлевской длиной волны порядка межатомного расстояния d . Энергия таких нейтронов порядка 0,1 эВ. При неупругом взаимодействии с кристаллической решеткой (в отличие от упругой брэгговской дифракции) нейтрон поглощает или испускает фонон. При этом его энергия изменяется на энергию фонона (примерно 0,01 эВ), а импульс - на величину импульса фонона (с точностью до вектора обратной решетки).

Измеряя направление и энергию вылетевших из кристалла нейтронов и сравнивая их с первоначальными значениями, можно определить из законов сохранения энергию и импульс поглощенного (или испущенного) фонона и найти закон дисперсии фононов (рис.10.3).

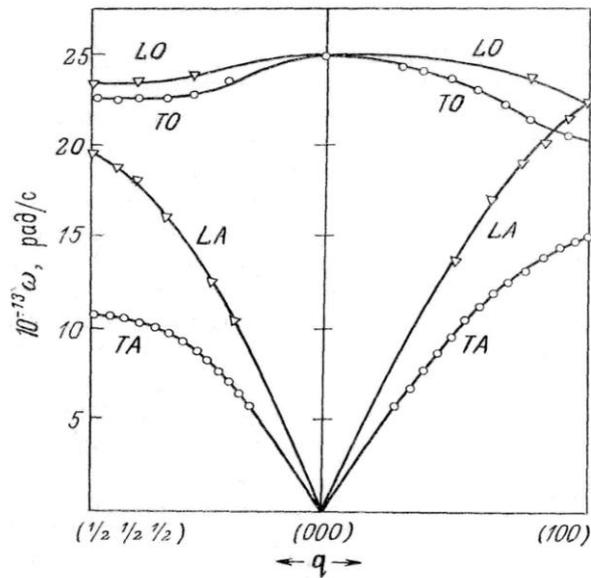


Рис.10.3. Законы дисперсии фононов в алмазе.

Использование видимого света неэффективно для исследования фононных спектров, так как волновой вектор фотонов видимого диапазона намного меньше, чем волновой вектор фонона на границе зоны Бриллюэна. Поэтому процесс поглощения или испускания фонона фотоном возможен только с участием фононов с малыми волновыми векторами. При этом мы получаем информацию не обо всем законе дисперсии фононов, а только об области, лежащей вблизи центра зоны Бриллюэна. Если же использовать в этих целях рентгеновские лучи, кванты которых имеют достаточную величину волнового вектора, то их энергия в десятки кэВ при испускании (поглощении) фонона изменится на столь малую долю, что это изменение практически невозможно будет обнаружить. По этой же причине неэффективна дифракция электронов.

10.4. Оценка величины параметра $u_{l,s}^j / d$

Теперь настала пора ликвидировать старую задолженность и оценить величину параметра разложения потенциальной энергии кристалла в ряд по смещениям, то есть параметра $u_{l,s}^j / d$ (параметра ангармонизма).

Характерная частота колебаний атомов ω порядка $\omega \sim (G/M)^{1/2}$, где M - масса иона, а силовая постоянная G , как уже отмечалось, имеет порядок величины $G \sim E_{am} / d^2$.

Следовательно

$$\omega \sim d^{-1}(E_{am}/M)^{1/2}. \quad (10.18)$$

С другой стороны, характерная энергия колебаний составляет величину $Gu^2/2$, где u - амплитуда смещения атома в процессе колебаний.

В области низких температур ($T \ll \theta_D$) это энергия нулевых колебаний, то есть

$$Gu^2 \sim \hbar\omega \sim \hbar d^{-1}(E_{am}/M)^{1/2}. \quad (10.19)$$

Отсюда

$$u \sim d(\hbar^2/d^2ME_{am})^{1/4}. \quad (10.20)$$

Отношение \hbar/d по порядку величины совпадает с импульсом p_B на границе зоны Бриллюэна. Как будет показано позднее, характерная энергия электронов с импульсом p_B также имеет атомный масштаб: $p_B^2/m_e \sim E_{am}$ (m_e - масса электрона). Подставляя в (10.20) $\hbar^2/d^2 \sim p_B^2 \sim m_e E_{am}$, получаем

$$u \sim d(m_e/M)^{1/4}, \quad (10.21)$$

или окончательно

$$u/d \sim (m_e/M)^{1/4} \ll 1. \quad (10.22)$$

Характерное значение параметра u/d изменяется от нескольких сотых для тяжелых ионов до одной десятой для гелия.

В области высоких температур ($T \gg \theta_D$) характерная энергия колебаний атома становится порядка температуры.

Теперь

$$Gu^2 \sim T \sim \hbar\omega(T/\hbar\omega) \quad (10.23)$$

Таким образом, величина u/d увеличивается, по сравнению с (10.22) в $(T/\hbar\omega)^{1/2}$ раз. Учитывая, что характерное значение $\hbar\omega \sim \theta_D$, получаем

$$u/d = \begin{cases} (m_e/M)^{1/4}(T/\theta_D)^{1/2}, & \text{если } T \gg \theta_D; \\ (m_e/M)^{1/4}, & \text{если } T \leq \theta_D. \end{cases} \quad (10.24)$$

Сомножитель $(T/\theta_D)^{1/2}$ увеличивает значение параметра u/d в области высоких температур, но вплоть до точки плавления кристалла u/d остается много меньшим единицы.

Таким образом, разложение (7.7) справедливо во всей области существования кристаллического состояния.

11. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

11.1. Вводные замечания

До сих пор мы рассматривали равновесные свойства фоновой подсистемы, используя функцию распределения (9.1). Такое рассмотрение справедливо далеко не всегда. Под действием внешних сил или вследствие изменения условий окружающей среды (например, температуры) система может быть выведена из равновесия. Для описания неравновесной ситуации и процессов релаксации к равновесию нам необходимо уравнение, описывающее эволюцию неравновесной функции распределения при изменяющихся внешних условиях и (или) под действием внешних сил, приложенных к системе. Таким уравнением является кинетическое уравнение Больцмана.

Мы получим его для классической идеальной системы частиц (не важно каких), а затем рассмотрим условия его применимости к реальным квантовым системам (рамки квазиклассического приближения).

Исследуем систему частиц, выведенных из равновесия посредством внешнего воздействия. Пусть частицы системы слабо взаимодействуют между собой, так что потенциальной энергией этого взаимодействия можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией (смотри §8.2). Для того, чтобы такая система релаксировала, необходимы процессы обмена энергией и импульсом. Таковыми являются столкновения частиц. Будем предполагать, что столкновения происходят практически мгновенно, то есть характеристики частиц изменяются скачком от старых значений к новым. Это справедливо, если время столкновения намного меньше времени свободного пробега между столкновениями, то есть при изучении разреженных систем. Именно такие системы и являются слабонеидеальными.

Ограничимся рассмотрением точечных объектов, не имеющих внутренней структуры. Состояние такой частицы во внешнем поле полностью характеризуется координатами и импульсом и его можно задать точкой в шестимерном пространстве координат (3 измерения) и импульсов (3 измерения), называемом фазовым пространством. Точку в фазовом пространстве, соответствующую данной частице, называют изображающей точкой.

Если бы мы учли взаимодействие частиц друг с другом, то для определения состояния данной частицы мы должны были бы задать координаты и импульсы окружающих частиц, с которыми она взаимодействует. То есть шестью переменными дело не ограничилось бы. Поскольку все частицы оказались бы связанными друг с другом

посредством взаимодействия, то потребовалось бы $6N$ -мерное фазовое пространство, где N - число частиц в системе.

Функцией распределения называют функцию семи переменных: времени, координат и импульсов или, другими словами, - времени и координат фазового пространства. Она задает плотность распределения изображающих точек, отвечающих невзаимодействующим частицам, в фазовом пространстве.

Пусть $dV_{\text{фаз}} = d^3\vec{r}d^3\vec{p}/(2\pi\hbar)^3$ элемент объема фазового пространства, а dN - число изображающих точек, которые попадают в этот бесконечно малый объем. Другими словами, dN - это число частиц, координаты и импульсы которых попадают в интервал $(x, x+dx)$, $(y, y+dy)$, $(z, z+dz)$, (p_x, p_x+dp_x) , (p_y, p_y+dp_y) , (p_z, p_z+dp_z) . По определению, функцией распределения $n(\vec{r}, \vec{p}, t)$ называют величину

$$n(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{dN}{dV_{\text{фаз}}}. \quad (11.1)$$

В однородной системе $n(\vec{r}, \vec{p}, t)$ не зависит от координат, а в стационарном случае не зависит от времени. Частным случаем стационарного состояния является равновесное состояние. Поэтому в однородном кристалле функция распределения фононов (9.1) зависела только от сорта частиц (номера ветви) и импульса (волнового вектора).

Изображающая точка перемещается со временем: координаты частицы изменяются из-за наличия у нее скорости, а импульс частицы изменяется под действием приложенных к ней внешних сил. Поэтому точки все время покидают выделенный нами объем $dV_{\text{фаз}}$, а на смену им приходят другие. Заметим, что в равновесии число "входящих" и "уходящих" точек одинаково, так что величина dN , а следовательно, и $n(\vec{r}, \vec{p}, t)$ не изменяется со временем.

11.2. Бесстолкновительный режим

Рассмотрим, пренебрегая пока столкновениями частиц, как изменяется число точек в выделенном фазовом объеме на примере одномерной системы. В этом случае фазовое пространство является двумерным (x, p_x) . Зададим фазовый объем $dV_{\text{фаз}} = dx dp_x / 2\pi\hbar$, в этом пространстве вблизи точки (x, p_x) (рис.11.1).

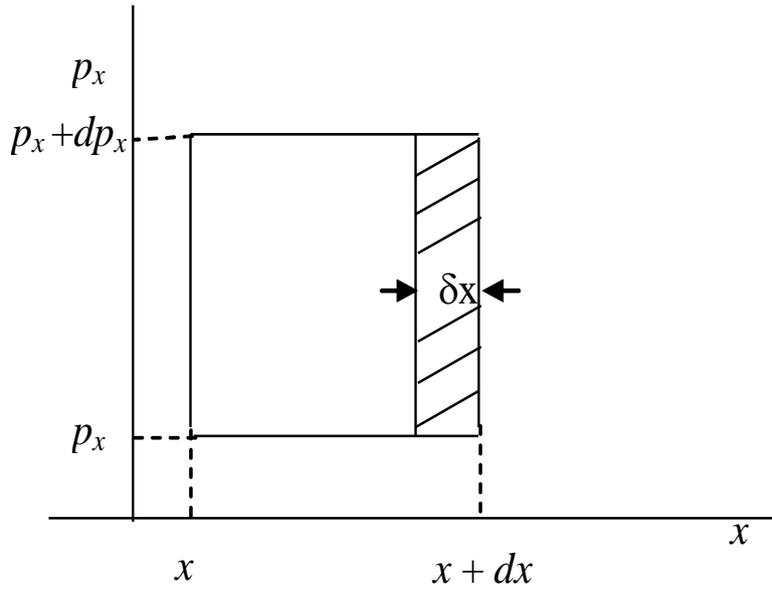


Рис.11.1.

Пусть $dN(t)$ - число изображающих точек в этом фазовом объеме в момент времени t . Поскольку частицы обладают скоростью $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$, то за время δt они пройдут расстояние $\delta x = \dot{x} \delta t$. Соответствующие им изображающие точки в фазовом пространстве сместятся вдоль оси x на величину δx . При этом часть точек, первоначально находящихся внутри исследуемого фазового объема, выйдет за его пределы. Найдем число изображающих точек δN_1 , которые покинут объем $dV_{\text{фаз}}$ через правую стенку, считая, что $\delta x \ll dx$.

Правую стенку пересекут изображающие точки, расположенные к ней ближе, чем δx (смотри заштрихованную область на рис.11.1). Их число в этой области равно $n(x + dx, p_x, t) dp_x \delta x / 2\pi\hbar$, где $dp_x \delta x / 2\pi\hbar$ - фазовый объем заштрихованной области. В итоге

$$\delta N_1 = n(x + dx, p_x, t) dp_x \delta x / 2\pi\hbar. \quad (11.2)$$

Аналогичным образом через левую стенку в фазовый объем $dV_{\text{фаз}}$ войдет число изображающих точек

$$\delta N_2 = n(x, p_x, t) dp_x \delta x / 2\pi\hbar. \quad (11.3)$$

Соответствующее изменение числа точек в объеме $\delta dN'$ равно

$$\begin{aligned}\delta dN' &= -\delta N_1 + \delta N_2 = -[n(x+dx, p_x, t) - n(x, p_x, t)]dp_x dx / 2\pi\hbar = \\ &= -\frac{\partial n(x, p_x, t)}{\partial x} dx dp_x \dot{x} \delta t / 2\pi\hbar.\end{aligned}\quad (11.4)$$

Знаки перед δN_1 , δN_2 выбираются по принципу: приход изображающих точек - знак плюс, выход точек из объема - знак минус. Отметим, что величина \dot{x} не зависит от времени, так как она однозначно определяется импульсом p_x , который в данной точке фазового пространства фиксирован.

Аналогичным образом можно найти уход и приход точек через верхнюю и нижнюю стенки фазового объема. Если на частицы действует внешняя сила, то отлична от нуля величина $\dot{p}_x = F_x$. Она постоянна, если внешние силы не зависят явно от времени и определяются только координатой и импульсом частицы, которые в данной точке фазового пространства фиксированы. При этом величина p_x за время δt изменяется на $\delta p_x = \dot{p}_x \delta t$, причем мы выбираем δt так, чтобы выполнялось условие $\delta p_x \ll dp_x$. Изменение dN за время δt за счет ухода и прихода через верхнюю и нижнюю стенки равно:

$$\begin{aligned}\delta dN'' &= -[n(x, p_x + dp_x, t) - n(x, p_x, t)]\delta p_x dx / 2\pi\hbar = \\ &= -\frac{\partial n(x, p_x, t)}{\partial p_x} dx dp_x \dot{p}_x \delta t / 2\pi\hbar.\end{aligned}\quad (11.5)$$

Объединяя (11.4) и (11.5), а также обобщая на случай трехмерного пространства, получаем

$$\delta dN = -\left[\frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial r_j} v_j + \frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial p_j} F_j \right] d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} \delta t / (2\pi\hbar)^3, \quad (11.6)$$

где $v_j = \dot{r}_j$, а $F_j = \dot{p}_j$, по повторяющимся индексам производится суммирование. В шестимерном пространстве объем $\delta V_{\text{фаз}}$, аналогичный заштрихованной области на рис.11.1. легко найти из пропорции $\delta V_{\text{фаз}} / dV_{\text{фаз}} = \dot{x} \delta t / dx$. Деля (11.6) на $dV_{\text{фаз}} = d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}$ и на δt , получаем с учетом (11.1)

$$\frac{\delta n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\delta t} = -\frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial r_j} v_j - \frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial p_j} F_j. \quad (11.7)$$

Величина $\frac{\delta n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\delta t}$ представляет собой частную производную $\frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t}$, поскольку мы находили δn при фиксированных параметрах \vec{r} и \vec{p} .

Окончательно, перенося все слагаемые из правой части (11.7) в левую, получаем

$$\begin{aligned} \frac{dn(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt} = \frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} + \frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial r_j} v_j + \\ + \frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial p_j} F_j = 0. \end{aligned} \quad (11.8)$$

Равенство (11.8) представляет собой закон сохранения числа изображающих точек в фазовом пространстве и является аналогом уравнения непрерывности. В отсутствие столкновений изображающая точка, соответствующая частице, совершает движение в фазовом пространстве, но не может ни исчезнуть, ни возникнуть.

11.3. Интеграл столкновений

Что же происходит вследствие столкновений частиц? Если считать столкновения мгновенными, то координаты частиц измениться не успевают, а импульсы частиц изменяются скачком. При этом точка, соответствующая частице, должна скачком изменить свое положение в фазовом пространстве, то есть исчезнуть из одной области фазового пространства и возникнуть в другой.

Процессы такого рода не были учтены в уравнении (11.8). Для того, чтобы исправить это упущение, в правую часть уравнения (11.8) дописывают так называемый интеграл столкновений, который определяет отношение числа изображающих точек, возникающих или исчезающих из объема $dV_{\text{фаз}}$ в единицу времени за счет указанных процессов столкновений, к $dV_{\text{фаз}}$. Кинетическое уравнение Больцмана принимает вид

$$\frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} + \frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial r_j} v_j + \frac{\partial n(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial p_j} F_j = I_{\text{ст}}. \quad (11.9)$$

Оно справедливо для слабонеидеальных газов частиц, поскольку мы пренебрегаем потенциальной энергией взаимодействия частиц и учитываем только внешние силы.

Для применения его к квантовым системам необходимо, чтобы характерная длина свободного пробега частиц l намного превосходила их

длину волны Де-Бройля λ_B ($l \gg \lambda_B$). В этом случае можно рассматривать частицу как волновой пакет с неопределенностью в импульсе $\Delta p \ll p$ (p - импульс частицы) и с неопределенностью в координате $\Delta r \ll l$. Действительно, $\hbar \sim \Delta r \Delta p \ll lp$ или $l \gg \hbar/p \sim \lambda_B$.

Прежде чем перейти к описанию способа нахождения интеграла столкновений, сделаем следующее существенное замечание. Когда речь идет об идеальной газе атомов, то процессы, ведущие к релаксации, действительно представляют собой столкновения двух атомов. Однако когда мы переходим к рассмотрению квазичастиц, то возникают и процессы другого типа, например, процессы распада и слияния фононов, изображенные на рис.8.1. В этих процессах, которые мы также будем предполагать мгновенными, исчезают первоначально существовавшие квазичастицы и возникают новые. При этом происходит исчезновение старых и возникновение новых изображающих точек в фазовом пространстве. Поэтому такие процессы также учитывают в (11.9) с помощью интеграла столкновения, хотя слово "столкновения" к процессу, скажем, распада частицы можно отнести только условно.

Таким образом, интеграл столкновений в общем случае описывает совокупность процессов взаимодействия частиц друг с другом, носящих кратковременный (по сравнению с временем свободного пробега) характер. Причем при выполнении данного условия вклад различных типов процессов в интеграл столкновений является аддитивным, то есть

$$I_{cm} = \sum_i I_{cm}^{(i)},$$

где $I_{cm}^{(i)}$ - интеграл столкновений, обусловленный процессами i -го типа.

Обратимся теперь к способу написания $I_{cm}^{(i)}$. Поскольку левая часть кинетического уравнения (11.9) написана для значения функции распределения в малом объеме фазового пространства, выбранного вблизи точки с координатами (\vec{r}, \vec{p}) , то нас интересуют только такие процессы, в которых изображающая точка либо одной из исходных частиц, либо одной из частиц, возникших в результате процесса, попадает в выделенный фазовый объем. Причем, если такая частица в результате процесса исчезла, то вероятность такого события в правой части (11.9) берется со знаком минус (уход), а если такая частица возникла, то с плюсом (приход).

Для правильной записи вероятности исследуемого процесса воспользуемся теорией возмущений для непрерывного спектра в случае возмущения, не зависящего от времени.

Рассмотрим сначала процесс исчезновения частицы с координатой \vec{r} и импульсом \vec{p} . Будем обозначать различные состояния непрерывного

спектра индексом ν , который пробегает непрерывный ряд значений. Под ним условно подразумевается вся совокупность параметров, однозначно определяющих состояние частицы. Для фонона, например, это номер ветви и волновой вектор (или квазиимпульс).

Вероятность перехода из начального состояния (i) в конечные состояния (f), лежащие в интервале от ν_f , до $\nu_f + d\nu_f$ равна

$$dw_{fi}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) d\nu_f, \quad (11.10)$$

где E_i и E_f - энергии начального и конечного состояний, $\delta(E)$ - дельта-функция Дирака, а V_{fi} - матричный элемент оператора возмущения, найденный с помощью невозмущенных волновых функций начального и конечного состояний:

$$V_{fi} = \langle f | \hat{V} | i \rangle. \quad (11.11)$$

Поскольку нас интересует вероятность исчезновения определенной частицы, то мы должны проинтегрировать по всем возможным конечным состояниям, и, кроме того, по всем параметрам q_i , определяющим начальное состояние, но не относящимся к выбранной частице. Например, в случае столкновения нашей частицы с другой, мы должны проинтегрировать по всем возможным состояниям второй частицы.

Тогда вклад данного процесса ухода в интеграл столкновений равен

$$I_{cm}^{(1)} = -\iint dq_i dw_{fi}^{(1)}. \quad (11.12)$$

Если же частица с заданными характеристиками рождается в данном процессе, то надо исходить из вероятности перехода из начальных состояний, лежащих в интервале от ν_i , до $\nu_i + d\nu_i$ в данное конечное состояние:

$$dw_{fi}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) d\nu_i. \quad (11.13)$$

Для получения вероятности возникновения частицы необходимо проинтегрировать по всем $d\nu_i$ и по всем параметрам q_f , определяющим конечное состояние, за исключением относящихся к данной выделенной частице. Соответствующий вклад в интеграл столкновений равен:

$$I_{cm}^{(2)} = \iint dq_f dw_{f_i}^{(2)}. \quad (11.14)$$

Результирующий интеграл столкновений представляет собой сумму вкладов вида $I_{cm}^{(1)}$ или $I_{cm}^{(2)}$, относящихся к различным процессам.

11.4. Интеграл столкновений для трехфононных процессов

Для дальнейшего рассмотрения выберем конкретные процессы, изображенные на рис.8.1. В представлении вторичного квантования им соответствует гамильтониан

$$\begin{aligned} \hat{H}_3^{(1)} = \sum_{p_1, p_2, p_3} \sum_{\vec{g}} \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} C(p_1, p_2, p_3, \vec{g}, \vec{k}', \vec{k}'') \hat{a}_{p_3}^+ (\vec{k}' + \vec{g} - \vec{k}'') \cdot \\ \cdot \hat{a}_{p_2}^+ (\vec{k}'') \hat{a}_{p_1} (\vec{k}'); \end{aligned} \quad (11.15)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_3^{(2)} = \sum_{p_1, p_2, p_3} \sum_{\vec{g}} \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} C^*(p_1, p_2, p_3, \vec{g}, \vec{k}', \vec{k}'') \hat{a}_{p_1}^+ (\vec{k}') \cdot \\ \cdot \hat{a}_{p_2} (\vec{k}'') \hat{a}_{p_3} (\vec{k}' + \vec{g} - \vec{k}''); \end{aligned} \quad (11.16)$$

где $C(p_1, p_2, p_3, \vec{g}, \vec{k}', \vec{k}'')$ - матричный элемент процесса распада фонона p_1 -ой ветви на два, принадлежащих ветвям p_2 и p_3 , соответственно. Для обратного процесса, при котором родившиеся фононы сливаются в первоначально существовавший фонон, матричный элемент является комплексно сопряженной величиной. В (11.15) уже учтен закон сохранения квазиимпульса:

$$\vec{k}' + \vec{g} = \vec{k}'' + \vec{k}''',$$

где $\vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}'''$ - волновые векторы первичного фонона и вторичных фононов, соответственно. Здесь и в дальнейшем мы используем вместо импульса переменную $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$. При правильном написании гамильтониана во вторично квантованном виде операторы рождения частиц должны стоять левее операторов уничтожения (так называемое нормальное произведение операторов).

Вычислим теперь матричный элемент одного слагаемого $\hat{H}_3^{(1)}$ гамильтониана (11.15) (не путать с $C(p_1, p_2, p_3, \vec{g}, \vec{k}', \vec{k}'')$) между собственными функциями гармонического приближения. Он отличен от

нуля, если число фононов ветви p_1 с волновым вектором \vec{k}' в конечном состоянии на единицу меньше, а число фононов ветвей p_2 и p_3 , с волновыми векторами \vec{k}'' и \vec{k}''' - на единицу больше, чем в исходном.

Пусть $n_{p_1}(\vec{k}')$, $n_{p_2}(\vec{k}'')$, $n_{p_3}(\vec{k}''')$ - число соответствующих фононов в исходном состоянии. Тогда матричный элемент одного слагаемого $\hat{h}_3^{(1)}$ в $\hat{H}_3^{(1)}$ между исходным состоянием $|n_{p_1}(\vec{k}'), n_{p_2}(\vec{k}''), n_{p_3}(\vec{k}'''), \dots\rangle$ и конечным состоянием $|n_{p_1}(\vec{k}') - 1, n_{p_2}(\vec{k}'') + 1, n_{p_3}(\vec{k}''') + 1, \dots\rangle$ равен с учетом (8.17)

$$\begin{aligned} & \langle n_{p_1}(\vec{k}') - 1, n_{p_2}(\vec{k}'') + 1, n_{p_3}(\vec{k}''') + 1, \dots | \hat{h}_3^{(1)} | n_{p_1}(\vec{k}'), n_{p_2}(\vec{k}''), n_{p_3}(\vec{k}'''), \dots \rangle = \\ & = C(p_1, p_2, p_3, \vec{g}, \vec{k}', \vec{k}'') \{n_{p_1}(\vec{k}') [1 + n_{p_2}(\vec{k}'')] [1 + n_{p_3}(\vec{k}''')]\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (11.17)$$

На самом деле, любое собственное состояние гармонического приближения характеризуется числом фононов на каждой из мод. Но поскольку изменяются числа фононов только для трех из них, мы не стали указывать числа фононов для остальных мод, обозначив их многоточием.

Запишем теперь, пользуясь формулами (11.10), (11.12), вклад в интеграл столкновений, предполагая, что левая часть кинетического уравнения написана для $n_{p_1}(\vec{k}')$, а аргументы \vec{r} и t опустим для краткости.

$$\begin{aligned} I_{cm}^{(1)} = & -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{p_2, p_3} \sum_{\vec{g}} \int \frac{V d^3 \vec{k}''}{(2\pi)^3} \left| C(p_1, p_2, p_3, \vec{g}, \vec{k}', \vec{k}'') \right|^2 \cdot \\ & \cdot \delta[\hbar\omega_{p_1}(\vec{k}') - \hbar\omega_{p_2}(\vec{k}'') - \hbar\omega_{p_3}(\vec{k}' + \vec{g} - \vec{k}'')] \cdot \\ & \cdot n_{p_1}(\vec{k}') [1 + n_{p_2}(\vec{k}'')] [1 + n_{p_3}(\vec{k}' + \vec{g} - \vec{k}'')], \end{aligned} \quad (11.18)$$

интегрирование по \vec{k}'' происходит по первой зоне Бриллиэна.

Основываясь на полученном выражении (11.18), попытаемся сформулировать общие правила для записи вклада какого-либо процесса в интеграл столкновений:

1. Сначала выбираем знак. Если частица в том состоянии, которое описывается функцией распределения, стоящей в левой части кинетического уравнения, исчезает в этом процессе, то перед вкладом стоит знак "минус", а если возникает, то знак "плюс";

2. Записываем сомножитель $2\pi/\hbar$;
3. Умножаем его на квадрат модуля матричного элемента, который стоит в гамильтониане, отвечающем этому процессу, перед операторами рождения и уничтожения частиц;
4. Домножаем наше выражение на дельта-функцию Дирака, в качестве аргумента которой выступает разность энергий рождающихся и исчезающих частиц;
5. Каждой частице, которая исчезает в результате процесса, сопоставляем в качестве сомножителя соответствующую функцию распределения;
6. Каждой вновь рождающейся частице сопоставляем сомножитель $(1+n)$, если эта частица бозон, и сомножитель $(1-F)$, если эта частица фермион (F - функция распределения ферми-частиц);
7. Производим суммирование (интегрирование) по всем квантовым числам, кроме тех, что отвечают той частице, функция распределения которой входит в левую часть уравнения Больцмана. Заменяя суммирование по волновому вектору на интегрирование, мы домножаем выражение на $Vd^3\vec{k}_i/(2\pi)^3$, где V - объем кристалла, и интегрируем по первой зоне Бриллюэна.
8. Интеграл столкновений представляет собой сумму вкладов всех возможных процессов.

Запишем, пользуясь этими правилами, все вклады трехфононных процессов в интеграл столкновений. Первые два из них обусловлены теми слагаемыми в $H_3^{(1)}$ и $H_3^{(2)}$, которые соответствуют фиксированным значениям $p_1=p$ и $\vec{k}'=\vec{k}$, определяемым левой частью кинетического уравнения.

Наряду с ними существуют еще два вклада, связанные с процессами, в которых фонон ветви p с волновым вектором \vec{k} возникает в результате распада другого фонона или, наоборот, сливается с другим фононом, порождая новый фонон. Им отвечают слагаемые в $H_3^{(1)}$ и $H_3^{(2)}$, в которых $p_2=p$ и $\vec{k}''=\vec{k}$.

Аналогичные вклады процессов, в которых $p_3=p$ и $\vec{k}'''=\vec{k}$, в силу полной аналогичности фононов ветвей p_2 и p_3 , можно учесть, удвоив вклады процессов с $p_2=p$ и $\vec{k}''=\vec{k}$.

Окончательно интеграл столкновений принимает вид

$$\begin{aligned}
I_{cm} = & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{p_1, p_2} \sum_{\vec{g}} \int \frac{V d^3 \vec{k}_1}{(2\pi)^3} \left\{ \left| C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1) \right|^2 \cdot \right. \\
& \cdot \delta[\hbar\omega_p(\vec{k}) - \hbar\omega_{p_1}(\vec{k}_1) - \hbar\omega_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)] \cdot \\
& \cdot [-n_p(\vec{k})(1 + n_{p_1}(\vec{k}_1))(1 + n_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)) + \\
& \quad + (1 + n_p(\vec{k}))n_{p_1}(\vec{k}_1)n_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)] + \\
& + 2 \left| C(p_1, p, p_2, \vec{g}, \vec{k}_1, \vec{k}) \right|^2 \delta[\hbar\omega_{p_1}(\vec{k}_1) - \hbar\omega_p(\vec{k}) - \hbar\omega_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k})] \cdot \\
& \cdot [n_{p_1}(\vec{k}_1)(1 + n_p(\vec{k}))(1 + n_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k})) - \\
& \quad - (1 + n_{p_1}(\vec{k}_1))n_p(\vec{k})n_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k})] \left. \right\}. \tag{11.19}
\end{aligned}$$

11.5. Линеаризация интеграла столкновений, τ -приближение

Если подставить в интеграл столкновений равновесные функции распределения, то он обратится в нуль, так как в равновесии не может измениться число изображающих точек в выбранном фазовом объеме. В случае слабой неравновесности величина интеграла столкновений может быть разложена в ряд по неравновесной части функции распределения. Мы ограничимся первым неисчезающим членом такого разложения.

Пусть $n'_p(\vec{k})$ - неравновесная часть функции распределения фононов. Тогда

$$n_p(\vec{k}) = \langle n_p(\vec{k}) \rangle + n'_p(\vec{k}), \tag{11.20}$$

где $\langle n_p(\vec{k}) \rangle$ - равновесная функция, задаваемая формулой (9.1).

Подставляя (11.20) в (11.19), и удерживая только линейные по n' слагаемые, получаем

$$\begin{aligned}
I_{cm} = & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{p_1, p_2} \sum_{\vec{g}} \int \frac{V d^3 \vec{k}_1}{(2\pi)^3} \left\{ \left| C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1) \right|^2 \cdot \right. \\
& \cdot \delta[\hbar\omega_p(\vec{k}) - \hbar\omega_{p_1}(\vec{k}_1) - \hbar\omega_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)] \cdot \\
& \cdot [-n'_p(\vec{k})(1 + \langle n_{p_1}(\vec{k}_1) \rangle + \langle n_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1) \rangle) - \\
& \quad - n'_{p_1}(\vec{k}_1)(\langle n_p(\vec{k}) \rangle - \langle n_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1) \rangle) - \\
& \quad - n'_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)(\langle n_p(\vec{k}) \rangle - \langle n_{p_1}(\vec{k}_1) \rangle)] + \\
& + 2 \left| C(p_1, p, p_2, \vec{g}, \vec{k}_1, \vec{k}) \right|^2 \delta[\hbar\omega_{p_1}(\vec{k}_1) - \hbar\omega_p(\vec{k}) - \hbar\omega_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k})] \cdot \left. \right\}. \tag{11.21}
\end{aligned}$$

$$\cdot [n'_{p_1}(\vec{k}_1)(1 + \langle n_p(\vec{k}) \rangle + \langle n_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k}) \rangle) - \\ - n'_p(\vec{k})(\langle n_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k}) \rangle - \langle n_{p_1}(\vec{k}_1) \rangle) - \\ - n'_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k})(\langle n_p(\vec{k}) \rangle - \langle n_{p_1}(\vec{k}_1) \rangle)] \}.$$

Из (11.21) следует, что в уравнение для числа фононов на какой-то определенной моде входят неравновесности всех остальных мод. Следовательно, необходимо решать систему из $3nN$ связанных кинетических уравнений, либо после перехода к непрерывной зависимости от волнового вектора, систему $3n$ интегро-дифференциальных уравнений для неизвестных функций $n'_p(\vec{k})$.

Следующий шаг для упрощения ситуации является не столь обоснованным, как предыдущие. Будем считать, что неравновесность n' существует только в рассматриваемой моде, для которой записана левая часть кинетического уравнения, а для остальных мод положим $n_{p'}(\vec{k}') = \langle n_{p'}(\vec{k}') \rangle$. Такой подход называется τ -приближением. Поскольку мы пренебрегаем в (11.21) слагаемыми того же порядка величины, что и оставшееся, то получившееся выражение представляет собой лишь оценку для интеграла столкновений по порядку величины.

Величина $n'_p(\vec{k})$ может быть вынесена за знаки суммирования и интегрирования в (11.21), и в τ -приближении интеграл столкновений приобретает вид

$$I_{cm} = -n'_p(\vec{k}) / \tau_p(\vec{k}), \quad (11.22)$$

где

$$\tau_p^{-1}(\vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{p_1, p_2} \sum_{\vec{g}} \int \frac{V d^3 \vec{k}_1}{(2\pi)^3} \left\{ \left| C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1) \right|^2 \cdot \right. \\ \cdot \delta[\hbar\omega_p(\vec{k}) - \hbar\omega_{p_1}(\vec{k}_1) - \hbar\omega_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1)] \cdot \\ \cdot (1 + \langle n_{p_1}(\vec{k}_1) \rangle + \langle n_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1) \rangle) + \\ + 2 \left| C(p_1, p, p_2, \vec{g}, \vec{k}_1, \vec{k}) \right|^2 \delta[\hbar\omega_{p_1}(\vec{k}_1) - \hbar\omega_p(\vec{k}) - \hbar\omega_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k})] \cdot \\ \left. \cdot (\langle n_{p_2}(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k}) \rangle - \langle n_{p_1}(\vec{k}_1) \rangle) \right\}. \quad (11.23)$$

Величина $\tau_p(\vec{k})$ (от нее и пошло название приближения) представляет собой характерное время релаксации, обусловленное, в данном случае, трехфононными процессами.

Подчеркнем сразу, что процедуру линеаризации и τ -приближение можно применять к любому интегралу столкновений.

Убедимся на простом примере, что τ действительно является временем релаксации. Пусть число фононов на данной моде в начальный момент времени было неравновесным:

$$n'_p(\vec{k}, t) \Big|_{t=0} = n'_0 \neq 0,$$

а какие либо внешние воздействия и неоднородности в системе отсутствовали. Тогда кинетическое уравнение (11.9) примет вид

$$\frac{\partial n'_p(\vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{n'_p(\vec{k}, t)}{\tau}, \quad (11.24)$$

откуда

$$n'_p(\vec{k}, t) = n'_0 \exp(-t/\tau), \quad (11.25)$$

то есть τ представляет собой характерное время, за которое указанная неравновесность уменьшается в e раз, - время релаксации.

12. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

12.1. Плотность потока энергии

Введем понятие плотности потока частиц.

В случае, когда все частицы одинаковы и имеют одну и ту же скорость, плотностью потока частиц называют векторную величину $\vec{\eta}$ равную

$$\vec{\eta} = \tilde{n}\vec{v}, \quad (12.1)$$

где \tilde{n} - концентрация частиц, а \vec{v} - их скорость. Если частицы заряжены, то домножая $\vec{\eta}$ на величину заряда одной частицы q , получаем вектор плотности электрического тока

$$\vec{j} = q\tilde{n}\vec{v}. \quad (12.2)$$

Плотностью потока энергии называют вектор \vec{Q} , получающийся путем умножения $\vec{\eta}$ на величину энергии ε одной частицы:

$$\vec{Q} = \varepsilon\tilde{n}\vec{v}. \quad (12.3)$$

Пусть теперь существует произвольное распределение частиц по различным состояниям, характеризующимся волновым вектором \vec{k} .

Концентрация частиц данного сорта, изображающие точки которых в пространстве волновых векторов расположены в малом объеме $d^3\vec{k}$ в окрестности вектора \vec{k} , равна

$$d\tilde{n}(\vec{r}, t) = n(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (12.4)$$

где $n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ - функция распределения частиц в фазовом пространстве, задаваемая формулой (11.1) (напоминаем, что мы перешли от переменной \vec{p} к переменной \vec{k}). Все эти частицы имеют одинаковую скорость $\vec{v}(\vec{k})$ и энергию $\varepsilon(\vec{k})$, поэтому создаваемые ими плотности потоков определяются формулами (12.1) – (12.3) после подстановки в них $d\tilde{n}(\vec{r}, t)$ вместо \tilde{n} .

Полные плотности потоков, создаваемые частицами данного сорта, можно получить путем интегрирования полученных выражений по волновому вектору:

$$\vec{\eta}(\vec{r}, t) = \int \vec{v}(\vec{k}) n(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (12.5)$$

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \int \varepsilon(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) n(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (12.6)$$

причем в кристалле интегрирование по $d^3 \vec{k}$ происходит по первой зоне Бриллюэна. Для фононов, функция распределения которых зависит также от индекса p - номера ветви, необходимо провести еще и суммирование по этому индексу. Например, результирующая плотность потока энергии равна

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \sum_p \int \hbar \omega_p(\vec{k}) \vec{v}_p(\vec{k}) n_p(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (12.7)$$

12.2. Коэффициент теплопроводности

Рассмотрим стационарный процесс теплопроводности, при котором на границах диэлектрика поддерживается постоянная во времени разность температур. Тогда в некоторой произвольной точке диэлектрика существует неизменный градиент температуры ∇T . При этом возникает поток тепла от более горячего края тела к более холодному.

В диэлектриках основными переносчиками тепловой энергии являются фононы (при температурах, много больших комнатной, существенный вклад в процесс теплопереноса дают фотоны). В металлах, как мы увидим позднее, основной вклад в перенос энергии вносят электроны.

Для рассмотрения процесса переноса тепла фононами запишем кинетическое уравнение Больцмана в τ -приближении. Поскольку в стационарном случае зависимость функции распределения от времени отсутствует, то $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$. В исследуемом случае на фононы не действуют внешние силы, поэтому кинетическое уравнение приобретает вид

$$\frac{\partial n_p(\vec{r}, \vec{k})}{\partial r_j} v_{pj} = -\frac{n_p'(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_p(\vec{r}, \vec{k})}. \quad (12.8)$$

Пусть $\langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle \gg n'_p(\vec{r}, \vec{k})$. В определенных условиях в этом случае в левой части уравнения (12.8) можно оставить только производную от $\langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle$. Учтем также, что в формуле (9.1) для $\langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle$ от координат зависит только температура T . Поэтому

$$\frac{\partial \langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle}{\partial r_j} = \frac{\partial \langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r_j}. \quad (12.9)$$

Подставляя (12.9) в (12.8), получаем неравновесную часть функции распределения фононов

$$n'_p(\vec{r}, \vec{k}) = -\tau_p(\vec{r}, \vec{k}) \frac{\partial \langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle}{\partial T} (\vec{v}_p, \nabla T). \quad (12.10)$$

Зависимость $n'_p(\vec{r}, \vec{k})$ от координат является неявной и возникает вследствие зависимости температуры T от \vec{r} .

Условие $\langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle \gg n'_p(\vec{r}, \vec{k})$ приводит к ограничению на величину созданного градиента температуры. Он должен быть настолько слабым, чтобы изменение температуры на расстоянии порядка длины свободного пробега фононов было много меньшим, чем сама температура.

Найдем плотность потока энергии, подставляя полученное выражение для $n'_p(\vec{r}, \vec{k})$ в (12.7). Поскольку в равновесии какие-либо потоки (поток частиц, электрический ток, поток энергии) отсутствуют, то вклад в плотность потока энергии \vec{Q} дает только неравновесная часть функции распределения:

$$\begin{aligned} \vec{Q}(\vec{r}, t) &= \sum_p \int \hbar \omega_p(\vec{k}) \vec{v}_p(\vec{k}) n'_p(\vec{r}, \vec{k}) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} = \\ &= -\sum_p \int \hbar \omega_p(\vec{k}) \vec{v}_p(\vec{k}) \tau_p(\vec{r}, \vec{k}) \frac{\partial \langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle}{\partial T} (\vec{v}_p, \nabla T) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Как известно, в изотропном случае, рассмотрением которого мы ограничимся, для слабого градиента температур

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = -\kappa \nabla T, \quad (12.12)$$

где κ - коэффициент теплопроводности. Выберем ось z нашей декартовой системы координат в направлении ∇T . Тогда, учитывая тот факт, что отлична от нуля только одна z -компонента \vec{Q} , получаем

$$\kappa = \sum_p \int \hbar \omega_p(\vec{k}) v_{p,z}^2(\vec{k}) \tau_p(\vec{r}, \vec{k}) \frac{\partial \langle n_p(\vec{r}, \vec{k}) \rangle}{\partial T} \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (12.13)$$

В модельном случае изотропных законов дисперсии фононов, когда $\omega_p(\vec{k})$ зависит только от модуля волнового вектора, можно перейти к сферическим координатам и выполнить интегрирование по угловым переменным. Учитывая, что усредненное по полному телесному углу значение $v_{p,z}^2(\vec{k})$ равно $v_p^2(\vec{k})/3$, получаем

$$\kappa = \sum_p \int \hbar \omega_p(k) v_p^2(k) \tau_p(k) \frac{\partial \langle n_p(k) \rangle}{\partial T} \frac{k^2 dk}{6\pi^2}. \quad (12.14)$$

из формулы (9.4) следует, что величина

$$\sum_p \int \hbar \omega_p(\vec{k}) \frac{\partial \langle n_p(\vec{k}) \rangle}{\partial T} \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}$$

представляет собой теплоемкость 1м^3 кристалла при постоянном объеме, которая равна ρc_V , где ρ - плотность кристалла, а c_V - его удельная теплоемкость при постоянном объеме. Учитывая этот факт, можно сделать следующую оценку для величины коэффициента теплопроводности:

$$\kappa \sim \frac{1}{3} \rho c_V \tilde{v} \tilde{l}, \quad (12.15)$$

где \tilde{v} и \tilde{l} - характерные скорость и длина свободного пробега фононов; $\tilde{l} = \tilde{v} \tilde{\tau}$, а $\tilde{\tau}$ - характерное время релаксации.

Обсудим подробнее, какими же процессами обусловлена релаксация теплового потока. Пусть в неподвижном кристалле был создан поток фононов, а затем причина, вызвавшая его появление - градиент температуры - внезапно исчезла. Вследствие наличия теплосопrotivления (сопротивления потоку тепла) поток должен со временем исчезнуть. Выясним, благодаря каким процессам это произойдет.

Основными процессами взаимодействия в фононной подсистеме являются трехфононные процессы. Их можно подразделить на нормальные процессы и процессы переброса (смотри параграф 11.4).

При нормальных процессах остаются неизменными как энергия фононной подсистемы, так и ее импульс. Поэтому вследствие нормальных процессов возможно перераспределение энергии между различными модами колебаний, но они не могут привести к остановке потока фононов (импульс не может исчезнуть).

В трехфононных процессах переброса импульс фононов передается кристаллу в целом. Поэтому в результате этих процессов прекратится движение фононов относительно кристалла. Если кристалл представляет собой замкнутую систему, на которую не действуют другие тела, то он начнет двигаться как целое со скоростью, которую можно найти из закона сохранения импульса. Однако если перейти в систему отсчета, движущуюся вместе с кристаллом, то распределение фононов в ней будет равновесным. При этом поток тепла относительно кристаллической решетки будет отсутствовать. Обычно же при проведении эксперимента кристалл закреплен, и поэтому импульс фононов передается Земле.

Таким образом, мы приходим к выводу, что за наличие теплосопrotivления и релаксацию теплового потока ответственны процессы переброса. В приведенном обсуждении нигде не использовалась специфика трехфононных процессов. Те же выводы относятся и к любым другим процессам в системе фононов.

Пусть трехфононные процессы играют главную роль (ангармонизмы следующих порядков содержат дополнительный малый параметр). Тогда в формулы (12.8), (12.10) - (12.15) должно входить время трехфононных процессов переброса $\tau_p^U(\vec{r}, \vec{k})$. Попробуем оценить его величину, а также величину коэффициента теплопроводности в различных температурных диапазонах.

12.3. Область высоких температур

В области высоких температур $T \gg \hbar\omega_p(\vec{k})$ в кристалле возбуждены все фононные моды, а характерный волновой вектор фонона порядка дебаевского волнового вектора q_D . При этом процессы переброса происходят столь же часто, сколь и нормальные процессы. Действительно, если сумма волновых векторов двух сливающихся (или рождающихся) фононов выходит за границу зоны Бриллюэна, то вектор обратной решетки \vec{g} в законе сохранения квазиимпульса не равен нулю. А поскольку оба

волновых вектора фононов порядка q_D , то их векторная сумма выходит за границу зоны Бриллюэна, если угол между ними не очень велик.

Так как в области высоких температур

$$\langle n_p(\vec{k}) \rangle \approx T / \hbar \omega_p(\vec{k}) \gg 1, \quad (12.16)$$

то $\frac{\partial \langle n_p(\vec{k}) \rangle}{\partial T} = \frac{1}{\hbar \omega_p(\vec{k})}$, и в выражении (12.13) для коэффициента теплопроводности единственной зависящей от температуры величиной является $\tau_p(\vec{r}, \vec{k})$.

Поскольку $\tau_p^U(\vec{r}, \vec{k})$ имеет тот же порядок величины, что и характерное время нормальных трехфононных процессов $\tau_p^N(\vec{r}, \vec{k})$, то оценку для $\tau_p^U(\vec{r}, \vec{k})$ можно получить из выражения (11.23). Так как формула для $1/\tau$ содержит $\langle n_{p_1}(\vec{k}) \rangle$ и $\langle n_{p_2}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}_1) \rangle$ в первой степени (единицей можно пренебречь по сравнению с ними), а они пропорциональны температуре (формула (12.10)), то $1/\tau_p^U(\vec{r}, \vec{k}) \propto T$. Все остальные величины в правой части (11.23) не зависят от T . Следовательно

$$\kappa \propto T^{-1}$$

в области высоких температур.

Оценим теперь $\tau_p^U(\vec{r}, \vec{k})$ и κ по порядку величины. Матричный элемент $C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1)$ может быть оценен как $N^{-1/2} E_{am} (m_e / M)^{3/4}$, поскольку (смотри параграф 10.4) \hat{H}_3 содержит малость u/d в третьей степени. Дельта-функция дает вклад порядка $1/\hbar \omega_p(\vec{k})$, так как, чтобы ее снять при интегрировании по \vec{k} , нужно перейти к переменной, совпадающей с аргументом δ -функции. Интеграл по $d^3 \vec{k}$ дает величину порядка $1/v_{яч}$. Окончательно из (11.23) имеем

$$\frac{1}{\tau_p^U(\vec{r}, \vec{k})} \sim \frac{V E_{am}^2}{\hbar N v_{яч}} \left(\frac{m_e}{M} \right)^{3/2} \frac{T}{\theta_D^2}. \quad (12.17)$$

При этом считается, что характерное значение $\hbar\omega_p(\vec{k}) \sim \theta_D$. Поскольку $Nv_{яч} = V$, а $E_{ам}(m_e/M)^{1/2} \sim \theta_D$, то

$$\frac{1}{\tau_p^U(\vec{r}, \vec{k})} \sim \frac{T}{\hbar} \left(\frac{m_e}{M} \right)^{1/2}.$$

Предполагая, что $v_p(\vec{k})$ порядка скорости звука s , и учитывая, что теплоемкость c_V практически не изменяется в области высоких температур, получаем

$$\kappa \sim \rho c_V s^2 \tau_U \sim \rho c_V s^2 \hbar (M/m_e)^{1/2} / T. \quad (12.18)$$

12.4. Область низких температур

В диапазоне температур $T \ll \theta_D$, когда в кристалле существуют только длинноволновые акустические фононы, возникает существенное различие между временами τ^N и τ^U . Поскольку характерные волновые векторы фононов $k \leq Tq_D/\theta_D \ll q_D$, то векторная сумма волновых векторов двух таких сливающихся фононов не выходит за границы первой зоны Бриллюэна. Другими словами, для тепловых фононов (с $k \leq Tq_D/\theta_D$) возможны только нормальные процессы.

Для возникновения процесса переброса необходимо участие в процессе фононов с суммарной энергией, превосходящей θ_D . Однако количество таких энергичных фононов экспоненциально мало при $T \ll \theta_D$. Поэтому

$$\tau^U \propto \exp(E_0/T), \quad (12.19)$$

где величина E_0 порядка θ_D .

Таким образом, длина свободного пробега между процессами переброса $l^U = \tilde{v} \tau^U$ и коэффициент теплопроводности κ экспоненциально растут с понижением температуры при $T \ll \theta_D$ (смотри рис.12.1).

В образцах с ограниченными размерами с понижением температуры величина l^N превзойдет характерный размер кристалла D . В этом случае роль процессов переброса начнут играть процессы столкновения фононов с поверхностью образца. При этом существуют два диапазона температур, в которых поведение фононной подсистемы качественно различается.

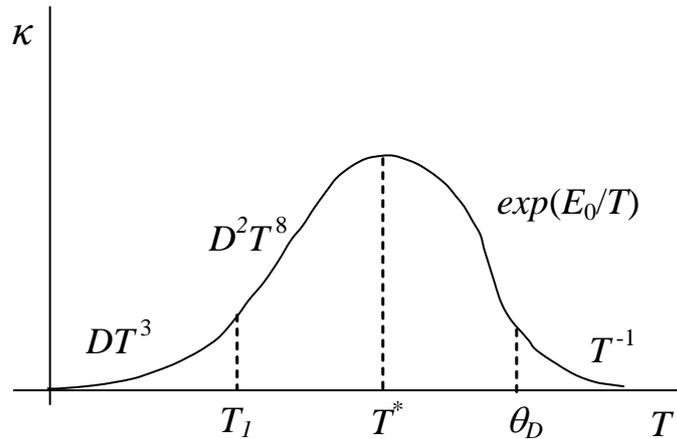


Рис.12.1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности диэлектрика.

В области самых низких температур, когда $D \ll l^N, l^U$ ($l^N = \tilde{v} \tau^N$ - длина свободного пробега между нормальными процессами) фононы пролетают от одной границы образца до другой практически без столкновений (баллистический режим). В этом случае $l_U^* = D$ (звезда означает, что это не истинные процессы переброса, а столкновения с поверхностью), а величину κ можно оценить по формуле (12.15), учтя, что $c_V \propto T^3$ (формула (9.18)):

$$\kappa \propto DT^3. \quad (12.20)$$

Эта зависимость имеет место при температурах T , меньших некоторого характерного значения T_1 , которое находится из условия

$$l^N(T_1) = D. \quad (12.21)$$

В области более высоких температур $T > T_1$ имеет место соотношение $l^N \ll D \ll l^U$. В этом случае фонон на пути от одного столкновения с поверхностью кристалла до другого участвует в большом количестве нормальных процессов взаимодействия, изменяя после каждого из них свою энергию и квазиимпульс. Его движение от одной границы кристалла к другой становится диффузионным, то есть его траектория похожа на траекторию частицы в процессе случайных блужданий (смотри рис.12.2). Длина участка траектории, лежащего между двумя столкновениями с поверхностью, и составляет величину l_U^* . Но в силу сложного характера движения $l_U^* \gg D$.

Попытаемся оценить величину l_U^* . Как известно из курса общей физики, средний квадрат расстояния $\langle r^2 \rangle$, проходимый частицей за время t в процессе диффузионного движения, равен

$$\langle r^2 \rangle \sim 6\beta t, \quad (12.22)$$

где β - коэффициент диффузии.

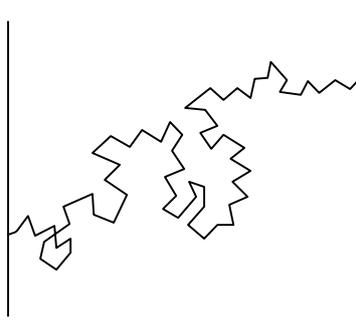


Рис.12.2.

Характерную величину коэффициента диффузии β можно оценить

$$\beta \sim \frac{1}{3} \tilde{v} l, \quad (12.23)$$

где \tilde{v} - средняя скорость движения частицы, а l ее длина свободного пробега (в рассматриваемом случае это l^N). Нас интересует характерное время τ_U^* , за которое фотон переместится на расстояние порядка D (от одной поверхности кристалла до другой)

$$\tau_U^* \sim D^2 / \beta \sim D^2 / \tilde{v} l^N. \quad (12.24)$$

Численные множители порядка единицы мы опустили, так как оцениваем τ_U^* по порядку величины. Значение

$$l_U^* \sim \tilde{v} \tau_U^* \sim D^2 / l^N. \quad (12.25)$$

Поскольку l^N убывает с повышением температуры, то l_U^* растет по мере возрастания T . Используя формулу (12.25), легко найти температуру

T^* , ниже которой столкновения с поверхностью начинают играть доминирующую роль. Необходимо, чтобы выполнилось неравенство

$$l_U^* < l^U$$

или

$$l^N l^U > D^2.$$

При температуре T^* , для которой

$$l^N(T^*)l^U(T^*) = D^2, \quad (12.26)$$

произойдет переход от зависимости (12.19) к степенной зависимости $\kappa \propto T^\alpha$. Таким образом, при $T=T^*$ имеет место максимум коэффициента теплопроводности (смотри рис.12.1).

Для нахождения показателя α необходимо оценить величину τ^N (формула (11.23)) для тепловых фононов с $k \sim Tq_D / \theta_D$. Для них величина $\langle n_p(\vec{k}) \rangle \sim 1$.

Найдем зависимость $C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1)$ от волновых векторов, считая, что все они одного порядка. Матричный элемент $C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1)$ представляет собой результат Фурье-преобразования четвертого слагаемого в (7.7) по трем координатам $r_{l,s}^j$, по которым происходит дифференцирование. При вычислении интеграла Фурье его можно взять по частям и перенести дифференцирование по $r_{l,s}^j$ на экспоненту $\exp(i\vec{k}\vec{r}_{l,s}^j)$. В результате каждого такого дифференцирования возникает сомножитель k_j . Отметим, что фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия не обладает какой-либо малостью при малых \vec{k} . Кроме того, при выражении величин $u_{l,s}^j$ в (7.7) через операторы рождения и уничтожения фононов (формула (8.26)), мы получаем сомножители $\left(\frac{\hbar}{2NM_s \omega_p(\vec{k})} \right)^{1/2}$, которые также входят в $C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1)$. Поскольку $\omega_p(\vec{k})$ для длинноволновых акустических фононов пропорциональны k , то

каждый такой сомножитель дает величину $k^{-1/2}$. В итоге матричный элемент $C(p, p_1, p_2, \vec{g}, \vec{k}, \vec{k}_1)$ оказывается пропорциональным $k^{3/2}$.

Элемент объема в обратном пространстве $d^3\vec{k}$ при переходе к сферическим координатам преобразуется в $4\pi k^2 dk$. Интегрирование по k снимается дельта-функцией в (11.23). В итоге τ_N^{-1} оказывается пропорциональным характерному значению $k \sim Tq_D/\theta_D$ в пятой степени, то есть

$$\tau^N \propto T^{-5}. \quad (12.27)$$

Величина $l^N \sim s\tau^N$ также ведет себя, как T^{-5} .

Следовательно, $l_U^* \propto T^5$ (смотри формулу (12.25)). Подставляя l_U^* в выражение (12.15) для коэффициента теплопроводности κ , получаем

$$\kappa \propto D^2 T^8. \quad (12.28)$$

Таким образом, в области температур $T \sim T_1$ зависимость $\kappa \propto T^3$ сменяется на зависимость $\kappa \propto T^8$. При дальнейшем росте температуры значение κ достигает максимума при $T = T^*$, а потом падает с увеличением температуры как $\exp(E_0/T)$. При $T \sim \theta_D$ эта зависимость сменяется законом $\kappa \propto T^{-1}$. Общий вид зависимости коэффициента теплопроводности диэлектрика от температуры приведен на рис.12.1.

Мы не обсуждаем здесь роль примесей, которые также могут вносить свой вклад в рассеяние фононов при низких температурах. Однако качественно зависимость $\kappa(T)$ не изменяется, хотя может произойти изменение показателя степени T в формуле (12.28).

Приложение 1

Понятия о физических тензорах в евклидовом трехмерном пространстве

До сих пор при описании физических явлений мы встречались с двумя типами физических величин: скалярными (энергия, мощность, работа) и векторными (сила, импульс, момент импульса). Однако для описания свойств анизотропных кристаллических сред этих двух типов оказывается недостаточно. Продемонстрируем это на примере всем известного закона Ома в дифференциальной форме.

В изотропной среде закон Ома имеет вид

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (\text{П.1.1})$$

где \vec{j} - вектор плотности тока, \vec{E} - вектор напряженности электрического поля, а скалярная величина σ - удельная электропроводность вещества.

В анизотропном кристалле плотность тока по-прежнему линейно зависит от компонент вектора \vec{E} , но эти векторы, в отличие от изотропной среды, вообще говоря, не параллельны друг другу. Для записи такой связи потребуется не одна скалярная величина, а девять:

$$\begin{cases} j_1 = \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3, \\ j_2 = \sigma_{21}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3, \\ j_3 = \sigma_{31}E_1 + \sigma_{32}E_2 + \sigma_{33}E_3. \end{cases} \quad (\text{П.1.2})$$

Таким образом, можно представить удельную электропроводность кристалла в виде компонент матрицы σ_{ik} , где индексы i и k пробегает значения 1, 2, 3. Забегая вперед, можно сказать, что электропроводность кристалла является физическим тензором второго ранга.

Можно записать три уравнения (П.1.2) в виде

$$j_i = \sigma_{i1}E_1 + \sigma_{i2}E_2 + \sigma_{i3}E_3 = \sum_k \sigma_{ik}E_k. \quad (\text{П.1.3})$$

Для сокращения записи введем соглашение о суммировании: если какой-либо индекс повторяется в одночлене два раза (больше двух раз он повторяться не может), то по нему проводится суммирование, но знак суммы не ставится. Такой индекс мы будем называть немым, вместо него можно использовать любую неиспользуемую в данном выражении букву.

Индексы, по которым не ведется суммирование, называются значащими. Выражение (П.1.3) с учетом соглашения о суммировании можно записать как

$$J_i = \sigma_{ik} E_k, \quad (\text{П.1.4})$$

где i - значащий, а k - немой индекс.

Тензором называется специальный математический объект, задаваемый в каждой точке пространства и меняющийся, вообще говоря, от точки к точке. Тензор задается определенным числом скалярных функций – компонент тензора, зависящих от координат пространства. Компоненты тензора отличаются друг от друга численными значениями некоторого количества значащих индексов, характеризующих компоненты данного тензора. Каждый из них пробегает значения $1, 2, \dots, n$ (n – размерность координатного пространства). Компоненты тензора преобразуются по определенным законам при переходе от одной координатной системы к другой (эти законы приведены ниже).

В данном курсе мы ограничимся рассмотрением физических тензоров, то есть тензоров, описывающих физические характеристики сред, в трехмерном ($n=3$) евклидовом пространстве – пространстве с нулевой кривизной.

Рангом тензора называют число его значащих индексов. Скаляр – это тензор нулевого ранга, вектор – тензор первого ранга. Мы уже познакомились с тензором второго ранга. Тензор n -го ранга имеет 3^n компонент. Действительно, каждый его индекс может принимать независимо от других три значения (1, 2, 3). А число отличных друг от друга реализаций ситуации, которая характеризуется несколькими независимыми величинами, равно произведению чисел различных реализаций для каждой из этих величин.

Сразу отметим, что приравнивать, складывать и вычитать можно только тензоры одинакового ранга с одним и тем же набором значащих индексов.

Тензор $A_{i,j,k,\dots,l,\dots,m}$ симметричен по индексам j и l , если компонента тензора с переставленными индексами совпадает с исходной

$$A_{i,\dots,j,\dots,l,\dots,m} = A_{i,\dots,l,\dots,j,\dots,m}. \quad (\text{П.1.5})$$

В частности, симметричный тензор второго ранга ($A_{ij} = A_{ji}$) можно представить в виде симметричной матрицы, которая имеет 6 независимых компонент ($A_{11}, A_{12}, A_{13}, A_{22}, A_{23}, A_{33}$).

Компонента антисимметричного по индексам j и l тензора противоположна компоненте с переставленными индексами

$$A_{i,\dots,j,\dots,l,\dots,m} = -A_{i,\dots,l,\dots,j,\dots,m}. \quad (\text{П.1.6.})$$

Отсюда следует, что компоненты с одинаковыми индексами j и l равны нулю.

В тензорных обозначениях скалярное произведение векторов (\vec{a}, \vec{b}) записывается в виде $a_i b_i$. Векторное произведение векторов $\vec{c} = [\vec{a}, \vec{b}]$ представляется в тензорном виде через антисимметричный по любой паре индексов тензор третьего ранга e_{ijk} ($e_{123}=1$):

$$c_i = e_{ijk} a_j b_k. \quad (\text{П.1.7})$$

Следом тензора второго ранга A_{ij} называют скаляр, равный сумме его диагональных компонент:

$$A_{ii} = A_{11} + A_{22} + A_{33}. \quad (\text{П.1.8})$$

Рассмотрим преобразование компонент тензора при переходе от одной декартовой ортонормированной системы координат к другой. Пусть \vec{e}_i ($i=1, 2, 3$) орты исходной системы координат, а \vec{e}'_i - орты новой системы координат. Матрица перехода a_{ij} выражается через скалярное произведение ортов \vec{e}'_i и \vec{e}_j

$$a_{ik} = (\vec{e}'_i, \vec{e}_k), \quad (\text{П.1.9})$$

$$\vec{e}'_i = a_{ik} \vec{e}_k, \quad (\text{П.1.10})$$

$$\vec{e}_k = a_{ik} \vec{e}'_i. \quad (\text{П.1.11})$$

Упражнение 1. Найти матрицу прехода при инверсии системы координат, при ее зеркальном отражении относительно плоскостей xy , xz , yz и при повороте на произвольный угол относительно осей x , y , z .

Выразим координаты B'_i вектора \vec{B} в новой ортогональной системе координат через координаты этого вектора B_i в исходной системе координат

$$\vec{B} = B'_i \vec{e}'_i = B'_i a_{ik} \vec{e}_k \equiv B_k \vec{e}_k = B_k a_{ik} \vec{e}'_i. \quad (\text{П.1.12})$$

Из (П.1.12) следует, что

$$B_k = a_{ik} B'_i, \quad (\text{П.1.13})$$

$$B'_i = a_{ik} B_k. \quad (\text{П.1.14})$$

Определим теперь тензор n -го ранга. Тензором $T_{i,j\dots k}$ ранга n называется величина, компоненты которой при преобразовании системы координат, задаваемом матрицей перехода a_{ik} , преобразуются следующим образом:

$$T'_{i,j\dots z} = \underbrace{a_{i\alpha} a_{j\beta} \dots a_{z,\omega}}_{n \text{ матриц}} \underbrace{T_{\alpha,\beta\dots\omega}}_{n \text{ индексов}}, \quad (\text{П.1.15})$$

$$T_{i,j\dots z} = a_{\alpha i} a_{\beta j} \dots a_{\omega,z} T'_{\alpha,\beta\dots\omega}. \quad (\text{П.1.16})$$

В правой части (П.1.15) суммирование каждого индекса тензора $T_{i,j\dots k}$ производится со вторым, а в выражении (П.1.16) – с первым индексом матрицы перехода a_{ik} .

Полезно помнить, что компонента тензора $T_{i,j\dots z}$ преобразуется так же, как произведение $x_i x_j \dots x_z$ соответствующих компонент радиус-вектора.

Упражнение 2. Найти новые компоненты вектора и тензора второго ранга при инверсии системы координат, при ее зеркальном отражении относительно плоскостей xu , xz , uz и при повороте на произвольный угол относительно осей x , y , z .

Формулы (П.1.15), (П.1.16) определяют истинные тензоры. Однако в кристаллофизике встречаются и другие величины, во многом похожие на тензоры. Изучим их на примере векторов. Истинный вектор (иногда его называют полярным) при преобразовании инверсии (для преобразования инверсии $a_{ik} = -\delta_{ik}$, где δ_{ik} - дельта символ Кронекера: $\delta_{ik} = 1$, если $i = k$, и нулю в случае $i \neq k$) меняется на противоположный: $B'_i = -B_i$. Рассмотрим векторное произведение двух истинных векторов. Поскольку каждый из них при инверсии изменяет знак, то векторное произведение при инверсии остается неизменным. Следовательно, это не истинный вектор. Такой вектор называют псевдовектором, или аксиальным вектором. Аналогичные

псевдотензоры существуют и среди объектов ранга n . Истинный тензор ранга n при инверсии преобразуется как

$$T'_{i,j\dots z} = (-1)^n T_{i,j\dots z}. \quad (\text{П.1.17})$$

Псевдотензор ранга n ведет себя как

$$\tilde{T}'_{i,j\dots z} = -(-1)^n \tilde{T}_{i,j\dots z}. \quad (\text{П.1.18})$$

Рассмотрим теперь, как, используя преобразования симметрии кристалла, можно уменьшить число независимых компонент тензора. До сих пор мы проводим преобразование только системы координат. Но если это же преобразование является преобразованием симметрии кристалла, то есть при таком преобразовании бесконечный идеальный кристалл переходит в эквивалентное состояние, то можно считать, что мы совершили преобразование системы координат вместе с кристаллом. При этом в новой системе координат компоненты тензора $T'_{i,j\dots z}$ должны совпадать с первоначальными $T'_{i,j\dots z} = T_{i,j\dots z}$. Но, с другой стороны, они должны удовлетворять уравнению (П.1.15). В результате получаем систему линейных уравнений для компонент тензора $T_{i,j\dots z}$, которая позволяет выразить одни компоненты тензора через другие, то есть уменьшить число его независимых компонент на число, равное рангу указанной системы линейных уравнений.

Приложение 2

Компоненты тензора деформации в сферической и цилиндрической системах координат

а) Сферическая система координат

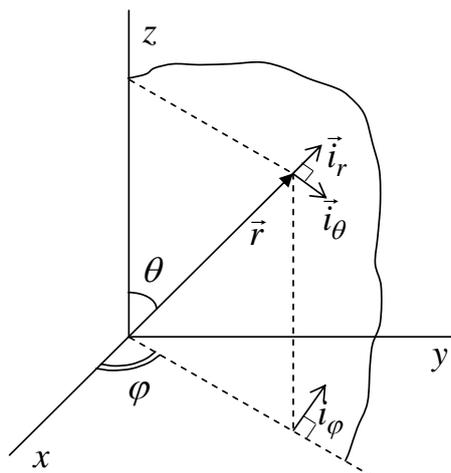


Рис.П.2.1. Орты сферической системы координат.

u_r , u_θ и u_φ - проекции вектора смещения на изображенные на рис.П.2.1 орты.

Компоненты тензора деформации равны

$$\begin{aligned}
 u_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r}, & u_{\theta\theta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r}, \\
 u_{\varphi\varphi} &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{u_\theta}{r} \operatorname{ctg} \theta + \frac{u_r}{r}, \\
 2u_{\theta\varphi} &= \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u_\varphi}{\partial \theta} - u_\varphi \operatorname{ctg} \theta \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\theta}{\partial \varphi}, \\
 2u_{r\theta} &= \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta}, \\
 2u_{\varphi r} &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\varphi}{r}.
 \end{aligned}$$

б) Цилиндрическая система координат

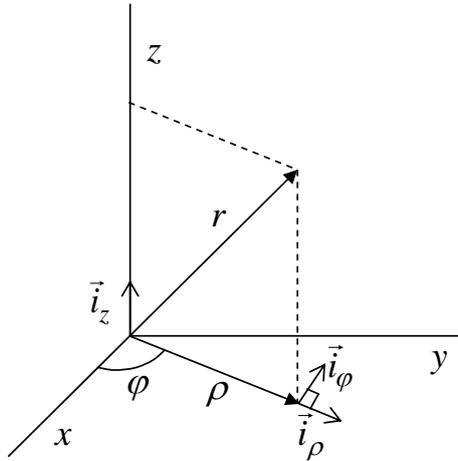


Рис.П.2.2. Орты цилиндрической системы координат.

u_ρ , u_φ и u_z - проекции вектора смещения на изображенные на рис. П.2.2 орты. Компоненты тензора деформации равны

$$u_{\rho\rho} = \frac{\partial u_\rho}{\partial \rho}, \quad u_{\varphi\varphi} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{u_\rho}{\rho}, \quad u_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z},$$

$$2u_{\varphi z} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial u_z}{\partial \varphi} + \frac{\partial u_\varphi}{\partial z}, \quad 2u_{\rho z} = \frac{\partial u_\rho}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial \rho},$$

$$2u_{\rho\varphi} = \frac{\partial u_\varphi}{\partial \rho} - \frac{u_\varphi}{\rho} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial u_\rho}{\partial \varphi}.$$

Приложение 3

Дифференциальные операторы в различных системах координат

\vec{i} , \vec{j} , \vec{k} - орты декартовой ортонормированной системы координат, орты других систем координат изображены в Приложении 2.

Таблица

| Операция | Системы координат | | |
|--------------|---|---|--|
| | декартова | сферическая | цилиндрическая |
| $grad\Phi$ | $\frac{\partial\Phi}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\Phi}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\Phi}{\partial z}\vec{k}$ | $\frac{\partial\Phi}{\partial r}\vec{i}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\vec{i}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}\vec{i}_\varphi$ | $\frac{\partial\Phi}{\partial\rho}\vec{i}_\rho + \frac{1}{\rho}\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}\vec{i}_\varphi + \frac{\partial\Phi}{\partial z}\vec{i}_z$ |
| $div\vec{F}$ | $\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$ | $\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 F_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(F_\theta \sin\theta) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial F_\varphi}{\partial\varphi}$ | $\frac{1}{\rho}\frac{\partial(\rho F_\rho)}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial F_\varphi}{\partial\varphi} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$ |
| $rot\vec{F}$ | $\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ F_x & F_y & F_z \end{vmatrix}$ | $\frac{1}{r\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}(F_\varphi \sin\theta) - \frac{\partial F_\theta}{\partial\varphi}\right]\vec{i}_r + \frac{1}{r}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial F_r}{\partial\varphi} - \frac{\partial(rF_\varphi)}{\partial r}\right]\vec{i}_\theta + \frac{1}{r}\left[\frac{\partial(rF_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial F_r}{\partial\theta}\right]\vec{i}_\varphi$ | $\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial F_z}{\partial\varphi} - \frac{\partial F_\varphi}{\partial z}\right)\vec{i}_\rho + \left(\frac{\partial F_\rho}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial\rho}\right)\vec{i}_\varphi + \frac{1}{\rho}\left[\frac{\partial(\rho F_\varphi)}{\partial\rho} - \frac{\partial F_\rho}{\partial\varphi}\right]\vec{i}_z$ |

| Операция | Системы координат | | |
|--------------|---|---|---|
| | декартова | сферическая | цилиндрическая |
| $\Delta\Phi$ | $\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}$ | $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) +$ $\frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\Phi}{\partial\theta} \right) +$ $\frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}$ | $\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} \left(\rho \frac{\partial\Phi}{\partial\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\rho^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}$ |

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ашкрофт Н., Мермин П. Физика твердого тела. - М.: Мир, 1979.
2. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. – М.: Мир, 1979.
3. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. - М.: Мир, 1988.
4. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. - М.: ИЛ, 1958.
5. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Мир, 1974.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Мир, 1978.
7. Косевич А.М. Теория кристаллической решетки. Харьков: Вищ. шк. 1988.
8. Марадудин А.А., Монролл Е.В., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. - М.: Мир, 1965.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 2000.
10. Рейсленд Дж. Физика фононов. - М.: Мир. 1975.
11. Харрисон У. Теория твердого тела. - М.: Мир, 1972.

Содержание

| | Стр. |
|---|------|
| Введение для студентов | 3 |
| 1. Кристаллическая решетка | 3 |
| 2. Методы исследования кристаллической структуры | 31 |
| 3. Обратная решетка | 42 |
| 4. Дефекты кристаллической решетки | |
| 45 | |
| 5. Энергия связи кристалла | 51 |
| 6. Теория упругости | 61 |
| 7. Динамика кристаллической решетки | 93 |
| 8. Квантовые колебания кристаллической решетки. Фононы | 109 |
| 9. Теплоемкость кристаллической решетки | 121 |
| 10. Спектральная плотность колебаний решетки (плотность фононных состояний). Локальные колебания | 127 |
| 11. Кинетическое уравнение Больцмана | 137 |
| 12. Теплопроводность диэлектриков | 150 |
| Приложение 1 | 161 |
| Приложение 2 | 166 |
| Приложение 3 | 168 |
| Рекомендованная литература | 170 |