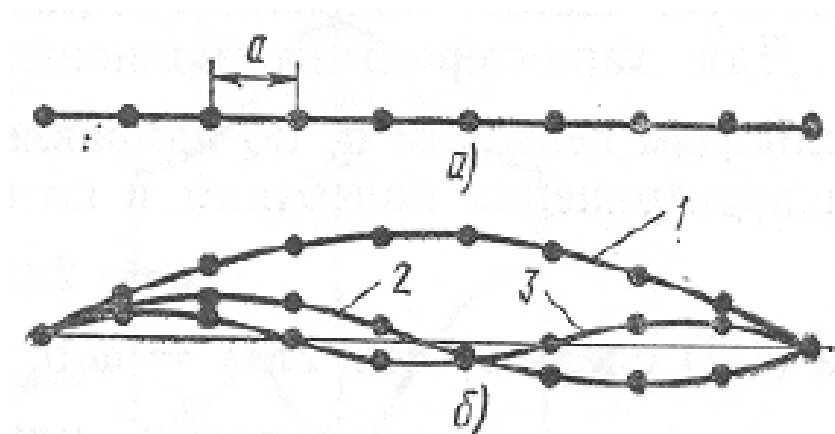


Колебания кристаллической решётки

Лекция 2

Лектор: Чернышев А.П.

Нормальные колебания решётки



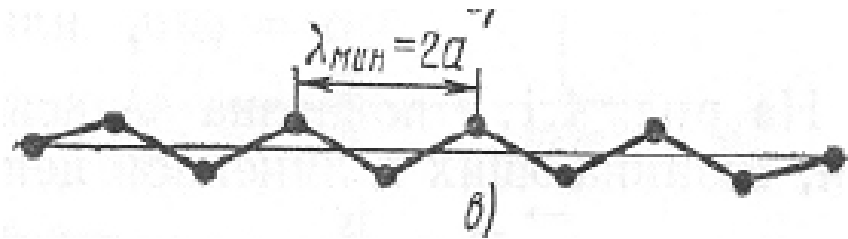
Возбуждается коллективное движение в форме упругой волны, охватывающей все частицы кристалла. Такое коллективное движение называется **нормальным колебанием** решётки.

Число нормальных колебаний

- Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решётке, равно числу степеней свободы частиц кристалла: $3N-6$. Здесь N — число частиц, образующих кристалл.
- **Число степеней свободы** — это количество независимых координат, полностью определяющее положение системы или тела.
- Из них колебательных степеней свободы $3N-6$.

Самая короткая длина волны

- Самая короткая длина волны, которая может образоваться в одномерной цепочке, равна $2a$.



$$\lambda_{\text{мин}} = 2a$$

- Минимальной длине волны соответствует максимальная частота

$$\omega_{\text{макс}} = \frac{2\pi\nu}{\lambda_{\text{мин}}}$$

Волновой вектор

- Волновой вектор по направлению совпадает с направлением распространения колебаний, а по модулю равен

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v}$$

- Получается, что

$$v = v(k)$$

- В общем случае

$$\omega = qv(k)$$

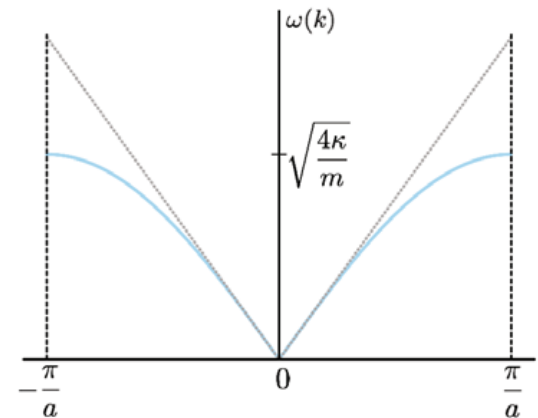
Дисперсионные кривые

- Волновой вектор по направлению совпадает с направлением распространения колебаний, а по модулю равен

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v}$$

- Получается, что

$$\omega = kv(k)$$



- Кривые, выражающие зависимость частоты от волнового вектора или длины волны, называются **дисперсионными кривыми**.

Акустические колебания

- Сначала рассмотрим цепочку атомов одного сорта, имеющих массу M и расположенных на расстоянии a один от другого. Смещение n -го атома запишем в виде

$$\bullet s_n = A \exp \left[i(kna - \omega t) \right] \quad (1)$$

- Дифференцируя это выражение два раза, получаем ускорение n -го атома:

$$d^2 s_n / dt^2 = -\omega^2 A \exp \left[i(kna - \omega t) \right] = -\omega^2 s_n$$

По второму закону Ньютона

- По второму закону Ньютона возвращающую силу, действующую на n -й атом, можно записать в виде
- $$F_n = M \left(d^2 s_n / dt^2 \right) = -M \omega^2 s_n \quad (2)$$
- Примем, что взаимодействуют только соседние атомы. В случае малых деформаций выполняется закон Гука

$$F_n = -\kappa \Delta s_n$$

- поэтому второй закон Ньютона имеет вид

$$M \ddot{s}_m = \kappa (s_{m+1} - s_m) + \kappa (s_{m-1} - s_m)$$

Продолжаем решение

- Добавим сюда граничные условия Борна-Кармана:

$$s_0 = s_N$$

- Подставляя сюда (;) получим

$$\omega^2 = (\kappa / M) \left[2 - (s_{n+1} / s_n) - (s_{n-1} / s_n) \right]$$

- Подставляя сюда выражение (1) получим

$$\omega^2 = (\kappa / M) \left[2 - \exp(ika) - \exp(-ika) \right] = 2(\kappa / M) \left[1 - \cos(ka) \right] = 4(\kappa / M) \sin^2(ka/2).$$

- Это приближение приводит к дисперсионному соотношению

$$\omega(k) = \pm 2\sqrt{\kappa / M} \sin(ka/2) = \pm \omega_m \sin(ka/2)$$

Знаки плюс и минус в этом выражении соответствуют бегущим в противоположные стороны волнам. Максимальная частота достигается при

$$\sin(ka/2) = 1$$

и равна

$$\omega_m = 2\sqrt{\kappa/M}$$

Из граничных условий Борна-Кармана получим, что

$$k = \frac{2\pi n}{aN}$$

Отсюда найдём объем в k -пространстве, который приходится на одно состояние:

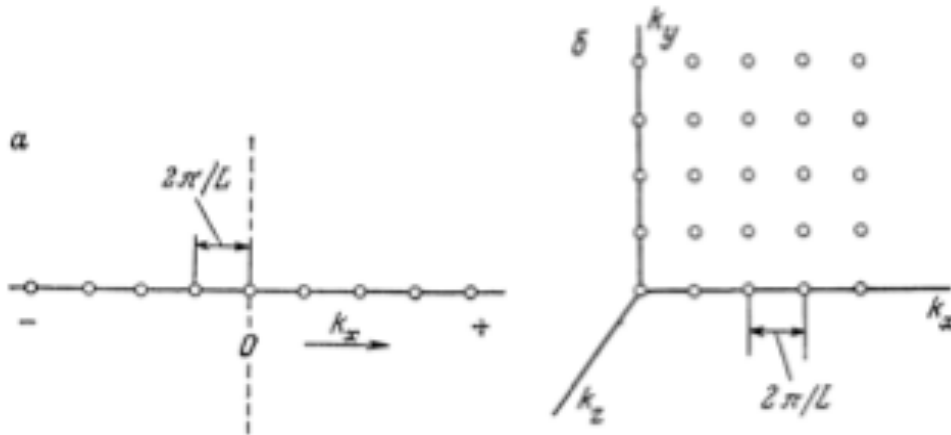
$$\Delta k = \frac{2\pi\Delta n}{aN} \quad \Delta n = 1 \quad L = aN - \text{длина цепочки}$$

Для двухмерного случая 2D:

$$\Delta k_1^2 = \frac{4\pi^2}{L^2}$$

Аналогично для трехмерного случая 3D

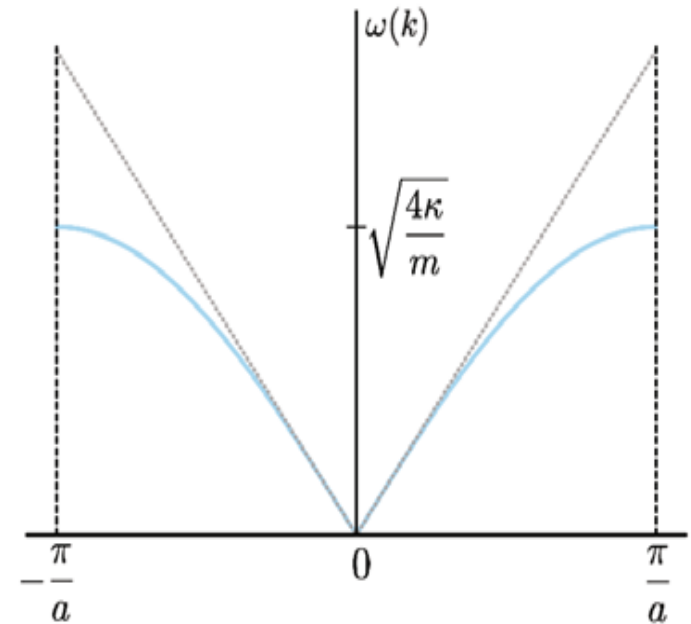
$$\Delta k_1^3 = \frac{8\pi^3}{L^3}$$



Область $\vec{k}$ -пространства, для которой $|\vec{k}| \leq \frac{\pi}{a}$

, образует первую зону Бриллюэна. В области больших длин волн (малых волновых векторов) синус можно заменить

на его аргумент:

$$\omega(k) = \pm 2\sqrt{\kappa/M} \sin(ka/2) \approx \pm a\sqrt{\kappa/M} k = \pm vk$$


Групповая и фазовая скорости волны

- В этой области групповая скорость $v_g = \frac{d\omega}{dk} = v$

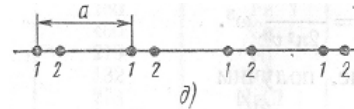
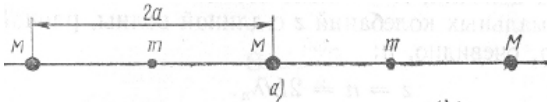
и фазовая скорость $v_f = \frac{\omega}{k} = v$ равны между собой:

$v_g = v_f = v$ В области коротких длин волн имеем, что

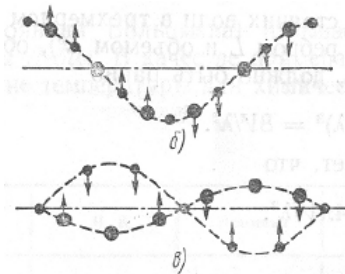
$$v_f = \frac{\omega}{k} = v \left[\frac{\sin(ka/2)}{ka/2} \right] \quad v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = v \cos(ka/2)$$

Акустические и оптические колебания

- Рассмотрим цепочку атомов, состоящих из атомов двух сортов или из двух подрешёток. Тяжелого, массы M , и легкого, массы m .

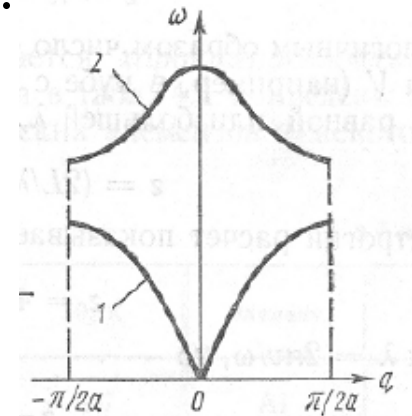


- В этом случае возможны два типа колебаний:



акустические (1)

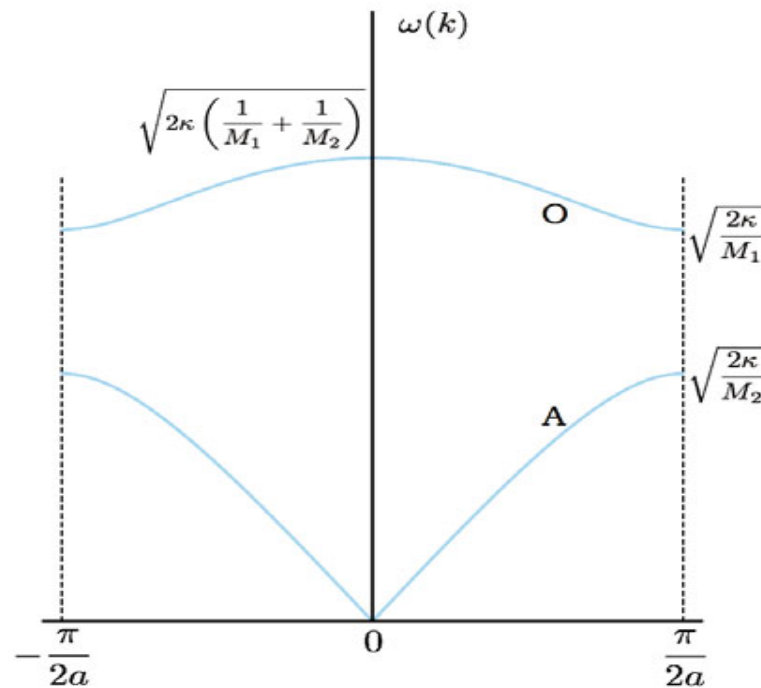
оптические (2)



Уравнение движения для атомов двух сортов имеет вид:

$$M_1 \ddot{s}_{n,1} = \kappa(s_{n,2} - s_{n,1}) + \kappa(s_{n-1,2} - s_{n,1})$$

$$M_2 \ddot{s}_{n,2} = \kappa(s_{n+1,1} - s_{n,2}) + \kappa(s_{n,1} - s_{n,2})$$



Спектр нормальных колебаний решетки

- Распределение нормальных колебаний по частотам
- Длины волн нормальных колебаний линейной цепочки из N атомов:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, n = 1, 2, 3, \dots, N$$

- Мы уже получили, что объем в k -пространстве, приходящийся на одно нормальное колебание, равен в 3D

$$\Delta k_1^3 = \frac{8\pi^3}{L^3} = \frac{8\pi^3}{V}$$

- Объем сферы радиусом k равен

$$V_k = \frac{4}{3}\pi k^3$$

- После деления имеем количество нормальных колебаний в этом объеме:

$$z = \frac{k^3 V}{6\pi^2}$$

Функция распределения нормальных колебаний по частотам: $g(\omega)$

- Учтем, что в дебаевском приближении $k = \omega/v$

- Отсюда имеем, что

$$z = \frac{\omega^3 V}{2\pi^2 v^3}, \text{ здесь } \frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_{\perp}^3} + \frac{1}{v_{\parallel}^3}$$

- Дифференцируя это уравнение получаем:

$$dz = g(\omega) d\omega = \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} d\omega$$

- Формула выражает число нормальных колебаний в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$.

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3}$$

- дает **плотность заполнения участка $d\omega$ нормальными колебаниями.**

Температура Дебая

- Общее число нормальных колебаний равно $3N$, поэтому

- $$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

- Здесь ω_D — максимальная частота, которая называется **характеристическая дебаевская частота**. Соответственно, характеристической **температурой Дебая** называется величина

$$\Theta = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

- Интегрируя, получаем

$$\frac{V \omega_D^3}{2\pi^2 \nu^3} = 3N$$

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

Высокие и низкие температуры

- При температуре Дебая возбуждаются все нормальные колебания, поэтому температуры принято называть высокими, если $T > \Theta$, и наоборот, низкими, если $T \ll \Theta$.
- После очевидных преобразований имеем:

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_d^3}$$

Квантовый гармонический осциллятор

1. Гармонический осциллятор совершает гармонические колебания около положения равновесия. Потенциальная энергия и уравнение движения имеют вид:

$$U(x) = \frac{\kappa x^2}{2}, \quad \ddot{x} + \omega^2 x = 0$$

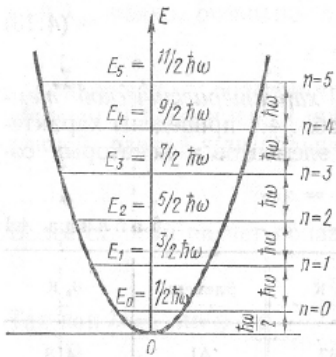
2. Здесь κ – константа квазиупругой силы, ω – собственная частота колебаний гармонического осциллятора.
3. Уравнение Шрёдингера для стационарных состояний:

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x)) \varphi = 0$$

Свойства гармонического осциллятора и нормальные колебания

1. Дискретный энергетический спектр

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$



2. Энергия нормального колебания решетки равна энергии осциллятора, имеющего массу, равную массе колеблющихся атомов, и колеблющегося с частотой, равной частоте нормального колебания.

Фононы

- Суммируя все энергии нормальных колебаний E_i (осцилляторов с частотой ω_i), получим полную энергию тепловых колебаний кристалла: $E = \sum_{i=1}^{3N} E_i$
- Каждый осциллятор представляет одно из нормальных колебаний решетки, в котором участвуют все атомы кристалла, совершая его с одной и той же частотой ω_i .
- Минимальная порция энергии, которую может испустить или поглотить решётка, равна

$$\varepsilon_{\text{ф}} = \hbar \omega_i$$

- Эту порцию, или квант энергии, тепловых колебаний решётки называют **фононом**.

Сравнение фононов с фотонами

- Аналогия между фононами и фотонами: поле упругих волн, заполняющих кристалл, можно трактовать как фоновый газ, квазичастицы которого (фононы) обладают энергией и импульсом:

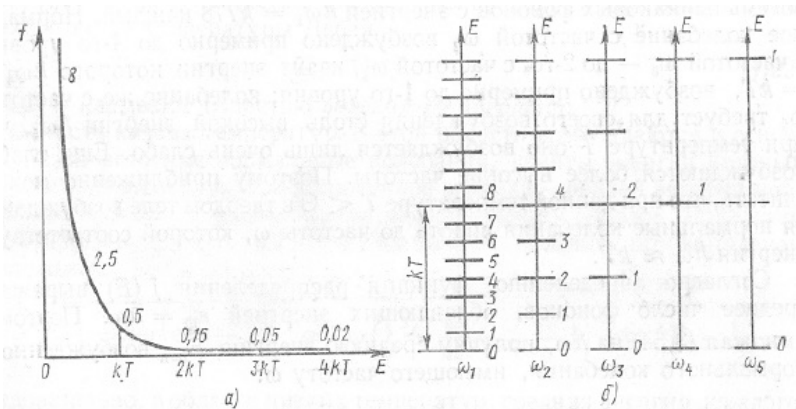
$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \frac{\omega}{c} \mathbf{n}$$

$$\varepsilon_{\text{ф}} = \hbar\omega, \quad \mathbf{p}_{\text{ф}} = \hbar\mathbf{q} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \frac{\omega}{v} \mathbf{n}$$

- Здесь v — скорость звука.
- Основное отличие фонона от фотона состоит в том, что фонон является квазичастицей, т.е. не может существовать вне кристаллической решетки.

Распределение фононов по энергии

- Распределение фононов по энергии описывается той же функцией распределения Бозе-Эйнштейна, что и распределение фотонов по энергии:



$$f(\varepsilon_\phi) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\phi}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

- При $T \ll \Theta$ возбуждаются нормальные колебания с энергией меньше или равной $k_B T$. Средняя энергия нормального колебания равна

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Теплоёмкость твёрдого тела при постоянном объёме C_V

- Тепловая энергия кристаллической решётки $E_{\text{реш}}$ складывается из энергии нормальных колебаний $\langle E \rangle$.

$$E_{\text{реш}} = \int_0^{\omega_d} \langle E \rangle g(\omega) d\omega \quad C_V = \left(\frac{\partial E_{\text{реш}}}{\partial T} \right)_{V=\text{const}}$$

- Рассмотрим область низких температур $\hbar\omega_d \gg k_B T$. Поскольку возбуждены колебания с частотами $\hbar\omega < k_B T$, то

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \approx \hbar\omega \left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \dots - 1 \right)^{-1} \approx k_B T$$

$$Z = \int_0^{k_B T / \hbar} g(\omega) d\omega \sim \int_0^{k_B T / \hbar} \omega^2 d\omega \sim T^3$$

$$E_{\text{реш}} \sim T^4$$

$$C_V \sim T^3$$

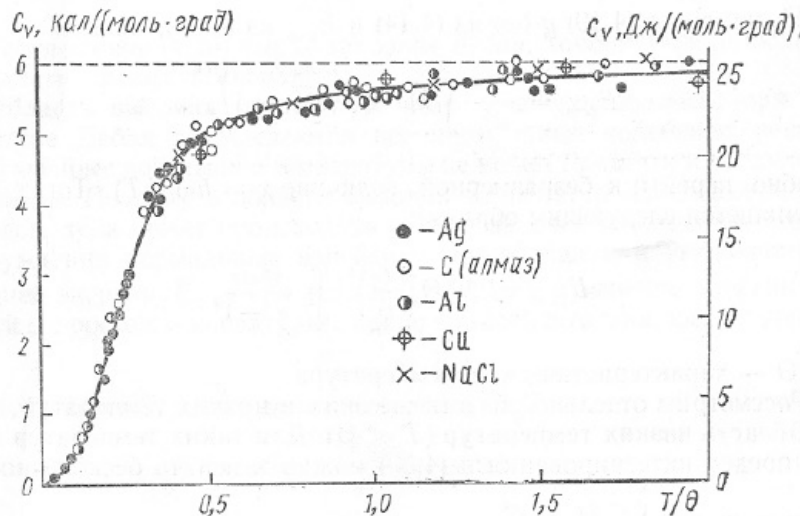
Рассмотрим область высоких температур $\hbar\omega > k_B T$

- При температуре Дебая возбуждаются все нормальные колебания: $z = 3N = \text{const}$, а средняя энергия нормального колебания прямо пропорциональна температуре, то

$$E_{\text{реш}} \sim T$$

- Закон Дюлонга и Пти:

$$C_V = \text{const}$$



$$C_V \approx 3R$$

Более строгий расчет

- Подставив полученные выражения в выражение для энергии решётки получим:

$$E_{\text{реш}} = \frac{9N}{\omega_{\text{д}}^3} \int_0^{\omega_{\text{д}}} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_{\text{Б}} T}} - 1}$$

- Перейдём к безразмерной переменной $x = \hbar \omega / (k_{\text{Б}} T)$, тогда

$$E_{\text{реш}} = 9Nk_{\text{Б}} \Theta \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

- Опять рассмотрим область низких температур: $\Theta \gg T$. В этом случае верхний предел интегрирования можно заменить на бесконечность:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad E_{\text{реш}} = \frac{3\pi^4}{5} Nk_{\text{Б}} \Theta \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \quad C_{\text{V}} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_{\text{Б}} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$

Область высоких температур

- Для таких температур x мало, поэтому в разложении $e^x = 1 + x + x^2/2 + \dots$ можно ограничиться первыми двумя членами. После подстановки имеем:

$$E_{\text{реш}} = 9Nk_{\text{Б}}\Theta \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} x^2 dx = 3Nk_{\text{Б}}T$$

- Теплоёмкость кристалла. Закон Дюлонга и Пти

$$C_V = \left(\frac{\partial E_{\text{реш}}}{\partial T} \right)_V = 3Nk_{\text{Б}} = \text{const}$$

- Для моля вещества $N = N_{\text{А}}$. Поскольку $R = N_{\text{А}}k_{\text{Б}}$, то

$$C_V = 3R \approx 25 \text{ Дж} \cdot \text{моль/К}$$

Теплоёмкость электронного газа

- Общая теплоёмкость складывается из теплоёмкости решётки и теплоёмкости электронного газа

$$C_V = C_{\text{реш}} + C_{\text{эл}}$$

- Энергия и теплоёмкость одного моля электронного газа равны

$$E_{\text{эл}} = \frac{3}{2} RT \qquad C_{\text{эл}} = \frac{3}{2} R$$

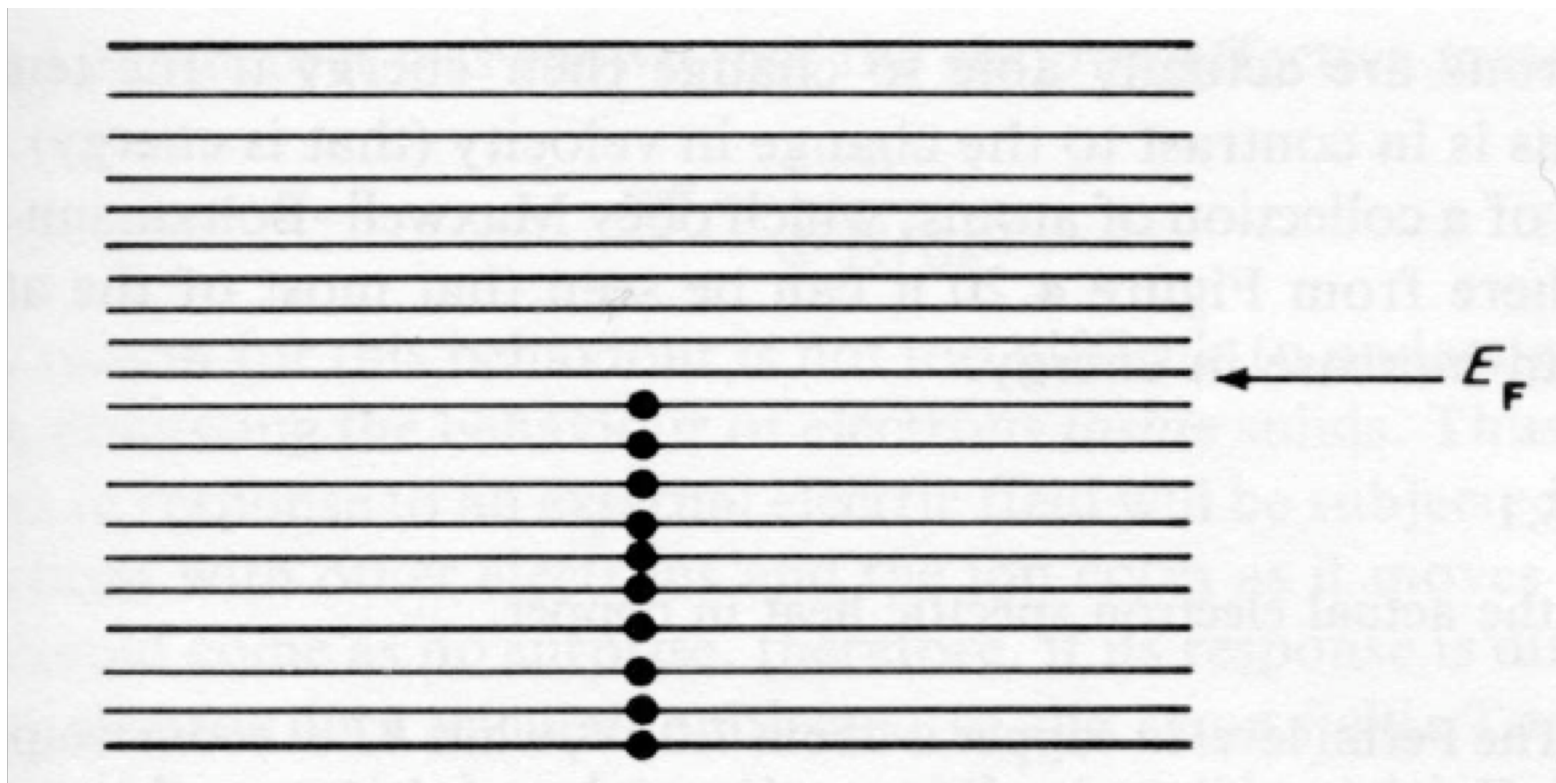
- Отсюда имеем, что

$$C_V = 3R + \frac{3}{2} R = \frac{9}{2} R \approx 37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

- Однако эксперимент показал, что для диэлектриков и металлов

$$C_V = 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Металл как потенциальная яма. Уровень Ферми



Распределение Ферми-Дирака для свободных электронов

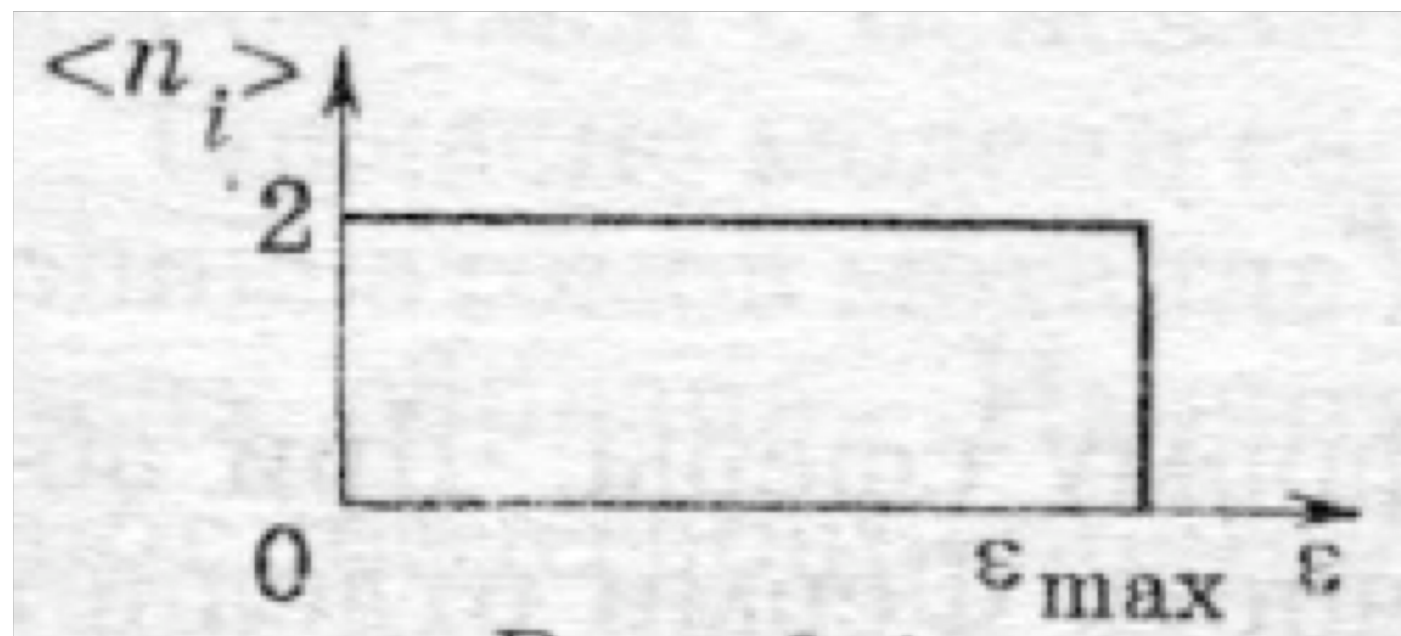
$$\mu = \varepsilon_F;$$

$$\langle n \rangle = \frac{2}{\exp\left[(\varepsilon - \varepsilon_F)/(kT)\right] + 1};$$

$$\langle n \rangle = 2 \quad \text{если} \quad T = 0, \quad \varepsilon < \varepsilon_F;$$

$$\langle n \rangle = 0 \quad \text{если} \quad T = 0, \quad \varepsilon > \varepsilon_F;$$

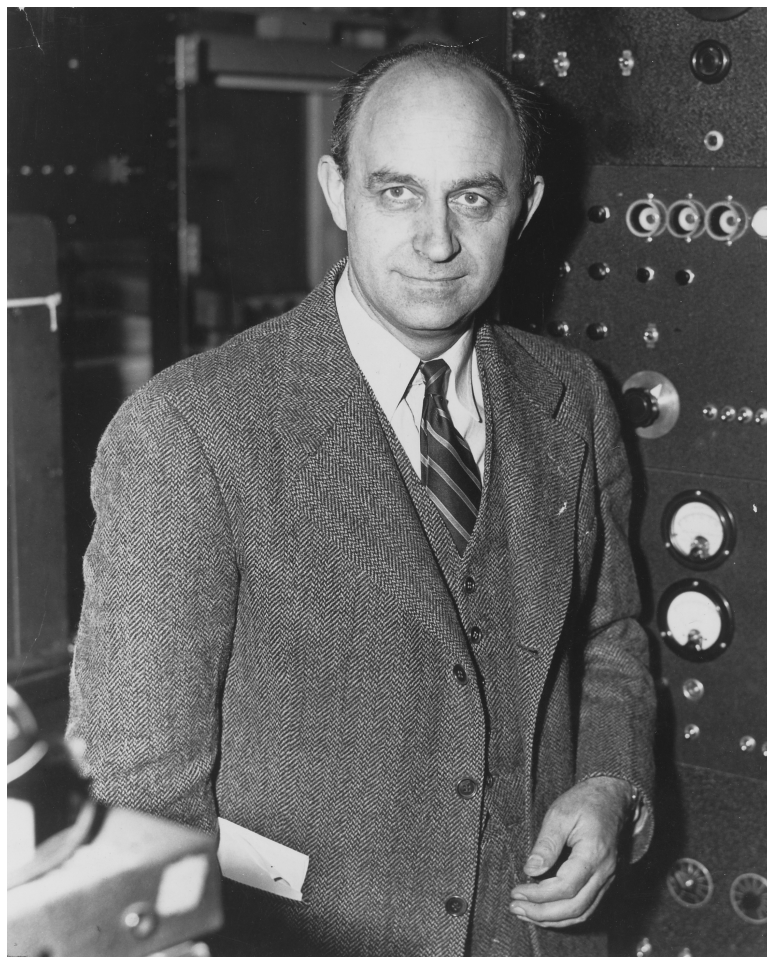
$$\langle n \rangle = 1 \quad \text{если} \quad T = 0, \quad \varepsilon = \varepsilon_F.$$

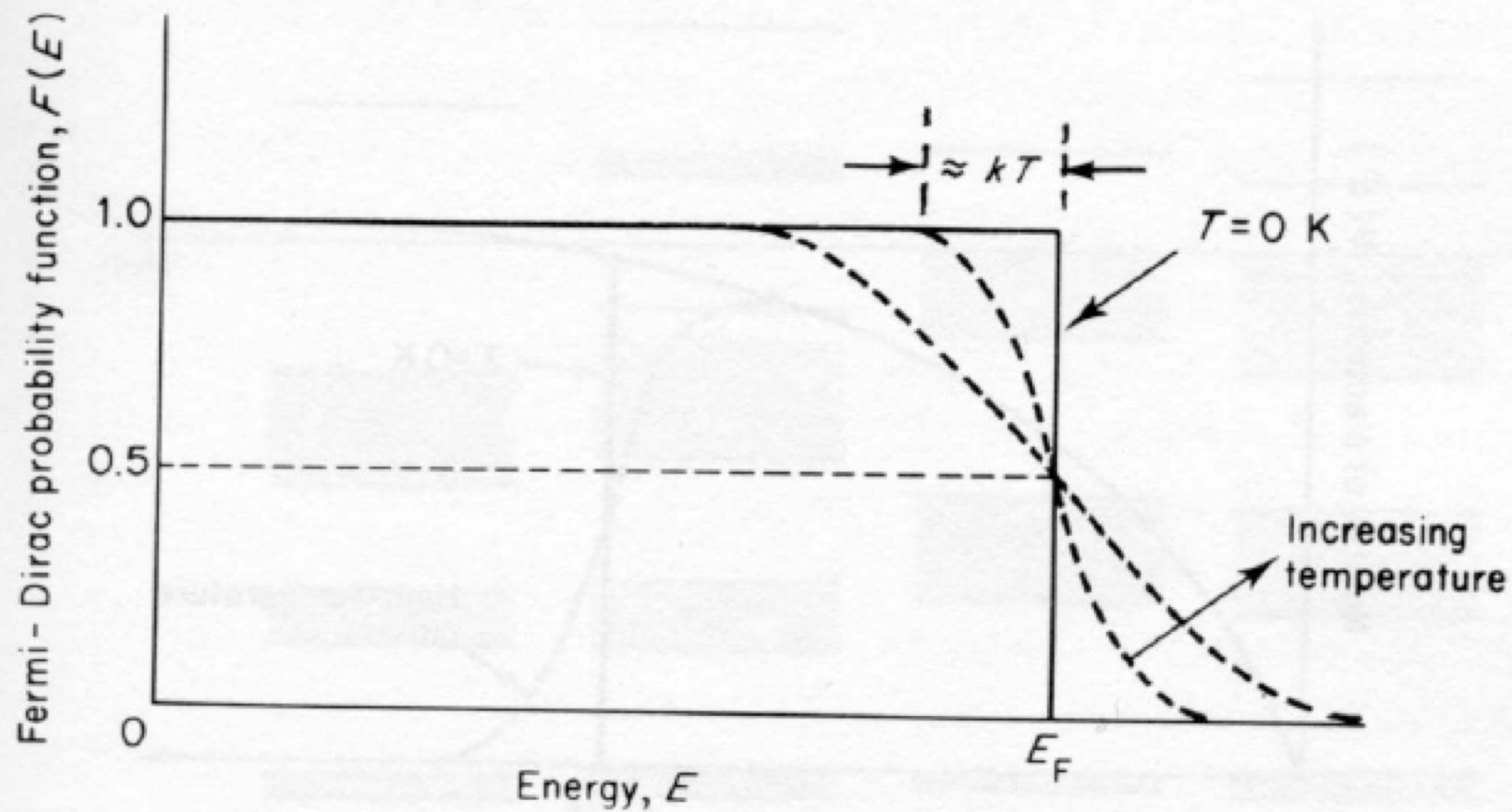


- **Энергия Ферми** системы невзаимодействующих фермионов — это увеличение энергии основного состояния системы при добавлении одной частицы. Что эквивалентно химическому потенциалу системы в ее основном состоянии при абсолютном нуле температур. Энергия Ферми может также интерпретироваться как максимальная энергия фермиона в основном состоянии при абсолютном нуле температур.

- Физический смысл **уровня Ферми**:
вероятность попадания частицы на уровень Ферми составляет 0,5 при любых температурах.
- Название дано в честь итальянского физика **Энрико Ферми**.

Энріко Фёрми (итал. Enrico Fermi, в профессиональной речи физиков: Фермі; 29 сентября 1901, Рим — 28 ноября 1954, Чикаго)





Температура Ферми

- $T_F \approx 60000$ К для металлов

$$T_F = \frac{\varepsilon_F(0)}{k}$$

Электронная составляющая теплоемкости металлов

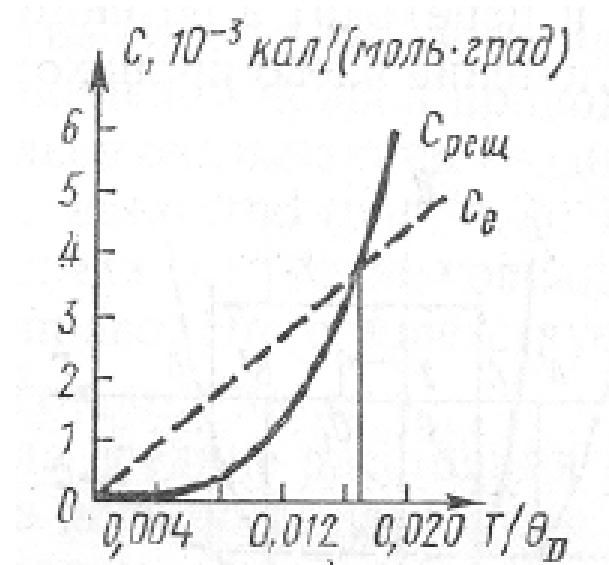
- Относительная доля электронов, обуславливающая теплоемкость:

$$\frac{kT}{\varepsilon_F(0)} = \frac{T}{T_F}$$

$$C_e = C_{\text{эл}} \frac{T}{T_F}$$

- При комнатной температуре

$$\frac{C_e}{C_{\text{эл}}} \approx 0.01$$



- Однако вблизи абсолютного нуля

$$C_e \propto T; \quad C_{\text{реш}} \propto T^3;$$

$$C_e > C_{\text{реш}} \quad \text{вблизи} \quad 0 \text{ К.}$$

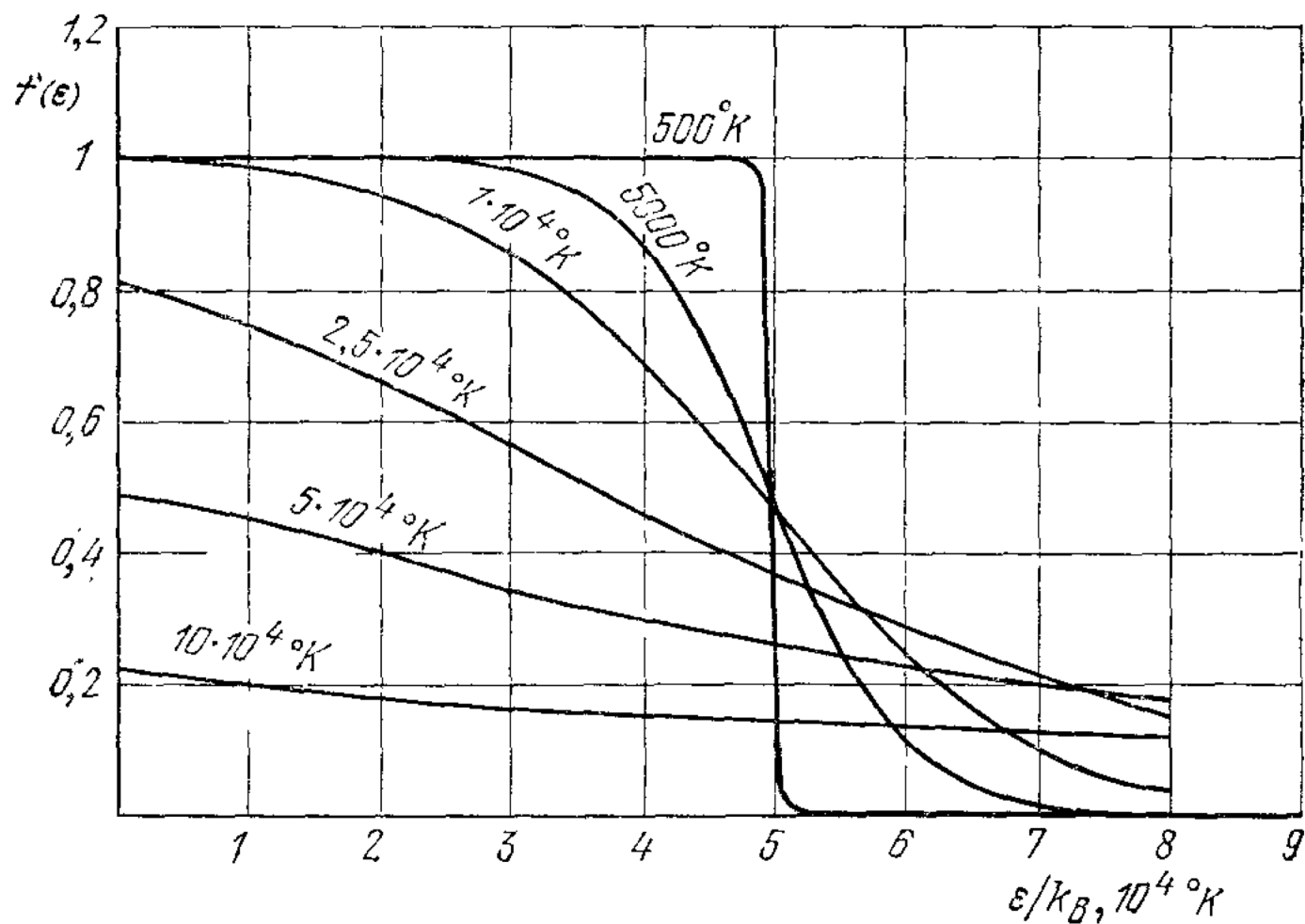


Рис. 7.4. Функция распределения Ферми — Дирака при различных температурах для случая $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50\,000 \text{ }^\circ\text{K}$. Графики относятся к случаю трехмерного электронного газа. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры. (В. Feldman.)

Тепловое расширение твёрдых тел

- Реальная кривая потенциальной энергии взаимодействия атомов асимметрична. Асимметрия в первом приближении может быть описана поправкой, пропорциональной x^3 :

$$U(x) = \frac{\kappa x^2}{2} - \frac{\beta x^3}{3}$$

- Сила взаимодействия атомов равна

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\kappa x + \beta x^2$$

- Полагая среднее значение силы в положении равновесия равным нулю, получим

$$\langle F \rangle = -\kappa \langle x \rangle + \beta \langle x^2 \rangle = 0, \quad \langle x \rangle = \frac{\beta \langle x^2 \rangle}{\kappa}.$$

Продолжение

- С точностью до членов второго порядка малости имеем, что

$$\langle U \rangle = \frac{\kappa \langle x^2 \rangle}{2}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{2 \langle U \rangle}{\kappa}$$

- Учтём известный факт, что полная механическая энергия равна

$$E = \langle E_{\text{кин}} \rangle + \langle U \rangle = 2 \langle U \rangle$$

- Отсюда

$$\langle x \rangle = \frac{\beta E}{\kappa^2}$$

- Относительное линейное расширение равно $\frac{\langle x \rangle}{r_0} = \frac{\beta E}{\kappa^2 r_0}$

Коэффициент линейного расширения. Формула Грюнайзена

- Коэффициент линейного расширения:

$$\alpha = \frac{1}{r_0 + \langle x \rangle} \frac{d(r_0 + \langle x \rangle)}{dT} \approx \frac{1}{r_0} \frac{d(r_0 + \langle x \rangle)}{dT} = \frac{\beta}{r_0 \kappa^2} \frac{dE}{dT} = \chi c_v$$

- Здесь $\chi = \frac{\beta}{r_0 \kappa^2}$, c_v — теплоёмкость, приходящаяся на один атом.
- В области высоких температур $E = k_B T$, поэтому $c_v = k_B$:

$$\alpha = \frac{\beta k_B}{r_0 \kappa^2}$$

- В области низких температур $c_v \sim T^3$

Формула для α была впервые получена Грюнайzenом и имела вид

$$\alpha = \frac{\gamma\eta}{3\Omega} c_v$$

Здесь γ – постоянная Грюнайзена (1.5 – 2.5), η – коэффициент сжимаемости, Ω – атомный объём.