

IV

КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ И АТОМНЫЕ СВОЙСТВА

В п. 3 § 5 гл. I на основании одних лишь соображений симметрии было показано, что каждому нормальному колебанию решетки, как и электронному состоянию в идеально периодической структуре, можно приписать некоторое значение волнового вектора. Зададим для некоторой моды значение волнового вектора q и перенумеруем различные моды с одним и тем же значением q с помощью индекса λ . Тогда в кристаллах с одним атомом на примитивную ячейку величину отклонения атома от положения равновесия r_j для данной моды можно записать в виде

$$\delta r_j = \frac{u_{q, \lambda}}{\sqrt{N}} e^{i(q \cdot r_j - \omega_{q, \lambda} t)}, \quad (4.1)$$

где $u_{q, \lambda}$ — векторная амплитуда волны, а $\omega_{q, \lambda}$ — ее угловая частота. Чтобы получить вещественное значение отклонения, достаточно взять вещественную (или мнимую) часть выражения (4.1) или же сложить его с комплексно сопряженным выражением. В случае более одного атома на примитивную ячейку необходимо дополнительно ввести амплитуды $u_{q, \lambda}$ для каждого добавочного атома в ячейке. Значение волнового вектора q можно выбирать в первой зоне Бриллюэна, которая, разумеется, полностью определяется примитивной ячейкой. Таким образом, зона Бриллюэна содержит ровно столько разрешенных волновых векторов, сколько имеется примитивных ячеек в кристалле. Так как каждый атом примитивной ячейки имеет три степени свободы, то индекс λ пробегает целые значения, число которых равно утроенному числу атомов в примитивной ячейке. Для упрощения обозначений мы рассматриваем кристаллы с одним атомом в ячейке.

§ 1. МЕТОД СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ¹⁾

Проблема вычисления нормальных мод и частот колебаний решетки имеет весьма долгую историю. Традиционный подход исходит из того факта, что полную энергию системы можно записать

¹⁾ Типичные примеры использования этого подхода можно найти в сборнике [1].

в виде функции координат всех атомов $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$. При колебаниях решетки ее атомы испытывают небольшие отклонения от положений равновесия, и поэтому энергию можно разложить в ряд

$$E_{\text{tot}} = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \sum_i \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}_i} \delta \mathbf{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta \mathbf{r}_i \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + \dots, \quad (4.2)$$

где теперь векторы \mathbf{r}_i относятся к положениям равновесия и значения энергии W и ее производных вычисляются в этих точках. Векторы $\delta \mathbf{r}_i$ описывают отклонения атомов от положений равновесия. Значение энергии в состоянии равновесия нас не интересует. Кроме того, в положении равновесия член первого порядка должен обращаться в нуль. Поэтому в дальнейшем мы будем иметь дело лишь с членом второго порядка. Выражение $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$ называется *матрицей взаимодействия*.

Сила, действующая на атом, который в положении равновесия находится в точке \mathbf{r}_i , вычисляется непосредственно и равна

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{2} \sum_j \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_j \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_j \partial \mathbf{r}_i} \right) = \\ &= -\sum_j \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Заметим, что в сумме содержится и член с $j = i$. Далее, ускорение атома, расположенного в равновесии в точке \mathbf{r}_i , равно этой силе, деленной на массу атома M . Подставляя поэтому в уравнение движения атома известное решение (4.1), получаем

$$-M\omega_{q,\lambda}^2 \mathbf{u}_{q,\lambda} = -\sum_j \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \mathbf{u}_{q,\lambda} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}. \quad (4.4)$$

Из трансляционной симметрии решетки с одним атомом в примитивной ячейке следует, что $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$ зависит только от разности $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$. (В случае кристаллов с более чем одним атомом в примитивной ячейке нам понадобились бы отдельные уравнения для каждого атома ячейки.) В кристаллах с одним атомом в примитивной ячейке мы получаем три связанных уравнения, соответствующих трем компонентам уравнения (4.4). Если известны значения матрицы $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$, то в принципе можно решить эти три уравнения и получить тем самым значения собственных частот и относительные величины компонент векторных амплитуд для каждой моды.

Все изложенное имеет совершенно общий характер. Трудность коренится в вычислении параметров взаимодействия $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$. Весьма разумным представляется традиционный подход к решению этой задачи. Он состоит в следующем. Заметим, что параметры в взаимодействии описывают связь между парами атомов. Предполо-

жим, что связь между ближайшими соседями много больше, чем связь между более отдаленными атомами. Поэтому если представить себе, что уравнения (4.4) описывают движения точечных частиц, соединенных пружинками, то можно считать, что упругость пружин, связывающих ближайшие атомы, много больше, чем пружин, связывающих отдаленные атомы. Соответствующие константы упругости пружин или коэффициенты связи будем считать заданными параметрами. При этом будем принимать во внимание лишь столько параметров взаимодействия между соседними атомами, сколько можно выразить через известные параметры рассматриваемой системы, как, например, упругие постоянные.

В общем случае матрица взаимодействия для любых двух атомов зависит от 9 независимых констант связи между ними. Конечно, число независимых констант можно значительно уменьшить, используя соображения симметрии. Действительно, матрица взаимодействий не должна изменяться под действием любого преобразования симметрии, принадлежащего точечной группе кристалла. По этой причине обычно остаются лишь две независимые константы, описывающие взаимодействие между ближайшими соседями. Для описания взаимодействия со следующими ближайшими соседями могут потребоваться еще две или три константы и т. д. Удобно представлять себе, что эти взаимодействия описываются упругими *связями* между атомами. Тогда можно говорить о силовых постоянных изгиба и силовых постоянных растяжения. Если определить несколько таких констант, выразив их через экспериментально наблюдаемые параметры, и пренебречь остальными константами, то можно непосредственно вычислить весь спектр колебаний решетки.

Этот общий подход можно считать вполне строгим. Единственное приближение при этом состоит в ограничении числа учитываемых силовых постоянных. Тем не менее этот подход оказался совершенно непригодным для количественного описания спектра колебаний твердых тел главным образом вследствие того, что дальнедействующие силы играют на самом деле существенную роль. В металлах такие дальнедействующие силы возникают за счет взаимодействия между ионами, модулированного электронами проводимости. Природу происхождения этих сил можно уяснить, рассмотрев описанные выше фриделевские осцилляции экранирующего поля. Такие флуктуации плотности заряда вблизи одного атома неизбежно приводят к флуктуациям сил, действующих на атомы, находящиеся на больших расстояниях от данного атома. Разумеется, в ионных кристаллах кулоновское взаимодействие между атомами простирается на большие расстояния. Даже в полупроводниках силы оказываются дальнедействующими, что, по-видимому, связано с дипольными или квадрупольными моментами, появляющимися у атомов при деформации кристалла.

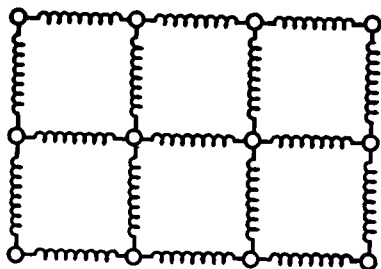
Неудача описанного подхода проявлялась по мере накопления данных о спектрах колебаний. Первоначальные вычисления спектров колебаний основывались на использовании упругих постоянных. Дальнейшие измерения конкретных мод колебаний дали дополнительную информацию о спектрах, которая оказалась в общем случае противоречащей первоначальным расчетам. Эти расчеты были поэтому исправлены добавлением других силовых постоянных, и тем самым была учтена вся известная информация. При этом, однако, оказалось необходимым существенно изменить все ранее определенные силовые постоянные, что указывало на очень медленное убывание силовых постоянных с увеличением расстояния. Эта процедура повторялась вплоть до включения поправок от семи систем соседей. Однако успех был достигнут лишь тогда, когда были введены дальнедействующие силы. Особенно удачным оказался метод *модели оболочек*, в котором искажения атомов и возникающие при этом дальнедействующие силы учитываются феноменологически [1].

Несмотря на отмеченные трудности, связанные с использованием метода силовых постоянных для количественных расчетов, он сохраняет ценность для качественных исследований природы колебаний решетки. Поэтому полезно начать наше обсуждение с приложения модели силовых постоянных к исследованию колебаний одной очень простой системы.

1. Приложение к простой кубической структуре

Рассмотрим твердое тело с простой кубической структурой и обсудим сначала матрицу взаимодействий $\partial^2 W / \partial r_i \partial r_j$. Рассмотрим прежде всего взаимодействие между ближайшими соседями (фиг. 110). Мы предположим, что взаимодействие между атомами является центральным, т. е. предположим, что энергия изменяется при изменении расстояния между соседними атомами. У каждого атома имеется 6 ближайших соседей, причем взаимодействие с каждым из них описывается одной и той же силовой постоянной, которую мы обозначим через χ_1 . Мы могли бы затем попытаться найти константу взаимодействия, соответствующую поперечному смещению (сдвигу) соседних атомов. Такое смещение приводит к изменению ориентации связи (или вектора разности положений) между атомами. Наличие такого члена, соответствующего увеличению энергии, пропорциональному квадрату приращения вектора связи при вращении, приводило бы к увеличению энергии кристалла, вращаемого в пространстве, как целого. Это, разумеется, с физической точки зрения неприемлемо, и мы должны положить константы, отвечающие боковым смещениям, равными нулю. В противном случае необходимо учитывать взаимодействия с более отдаленными соседями, которые при вращении кристалла как целого компенси-

руют указанное приращение энергии. Таким образом, ограничиваясь учетом взаимодействия лишь ближайших соседей, мы приходим к выводу, что оно должно быть центральным и описываться единственной силовой постоянной κ_1 . На этом, однако, остановиться нельзя, поскольку такой кристалл не оказывал бы сопротивления деформации сдвига и решетка оказалась бы нестабильной. Поэтому



Ф и г. 110. Взаимодействие между ближайшими соседями, представляемое с помощью пружинок, соединяющих их друг с другом.

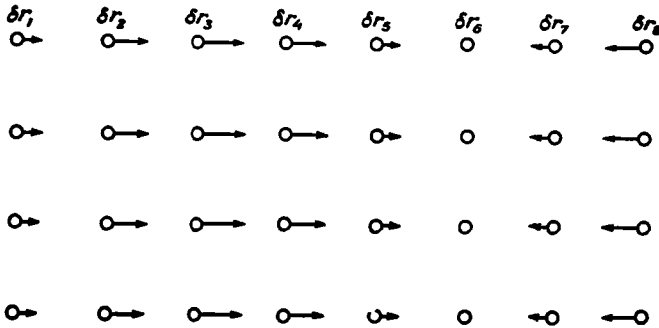
Чисто радиальным взаимодействиям соответствуют пружинки, которые могут свободно вращаться в точках скрепления их с атомами. Такое взаимодействие не может стабилизировать простую кубическую структуру. Жесткое скрепление пружинок с атомами приводит к появлению силы, зависящей от угла между примыкающими пружишками, и стабилизирует структуру. Такого рода силы изгиба связей действуют не только между ближайшими соседями, но и между вторыми ближайшими соседями, так как для определения угла между пружишками необходимо задать положения трех атомов.

необходимо включить также и взаимодействие со следующими ближайшими соседями, которые в простой кубической решетке расположены в направлениях $[110]$.

Для этого достаточно включить радиальное взаимодействие со следующими ближайшими соседями, описываемое новой силовой постоянной κ_2 . Введенных двух радиальных взаимодействий достаточно для стабилизации решетки. Однако, кроме того, мы могли бы включить константы, соответствующие поперечным смещениям для ближайших и вторых соседей. Такие взаимодействия описывали бы изменение энергии при изменении угла между двумя смежными векторами связи. Подобное взаимодействие часто называют *силами изгиба связей*. Вновь используя требование инвариантности полной энергии относительно вращений, можно показать, что число независимых постоянных, необходимых для описания взаимодействий между ближайшими и вторыми соседями, равно трем. Эти константы можно выразить через упругие постоянные кристалла, через которые тем самым будет выражен и спектр колебаний.

Для упрощения вычислений рассмотрим распространение звуковой волны в направлении $[100]$ и обсудим лишь продольную моду. Вид мод колебаний, которые могут распространяться в этом направлении, ясен из физических соображений, которые можно подтвердить соображениями симметрии. Имеется продольная мода,

в которой смещения атомов параллельны направлению распространения волны. Кроме того, имеются две поперечные моды, в которых смещения перпендикулярны направлению распространения. Эти две моды имеют одинаковые частоты и волновые векторы. Геометрия продольных колебаний схематически изображена на фиг. 111. Смещения одинаковы для всех атомов, лежащих в одной плоскости,



Ф и г. 111. Схематическое изображение смещений атомов некоторой части решетки в случае распространяющейся вправо продольной волны.

перпендикулярной волновому вектору q . Даже при наличии взаимодействий первых и вторых ближайших соседей сила, действующая на некоторый данный атом, зависит лишь от относительных смещений ближайшей плоскости справа и ближайшей плоскости слева. Поэтому мы можем ввести эффективную силовую постоянную, описывающую взаимодействие между плоскостями, и задача становится по существу одномерной, эквивалентной задаче об одномерной цепочке, обсуждаемой в самых элементарных учебниках по физике твердого тела. Мы не будем здесь заниматься вычислением эффективной силовой постоянной через постоянные, определенные выше, а просто введем константу κ_1 , описывающую изменение энергии, проходящее на один атом, лежащий в плоскости, перпендикулярной волновому вектору, и соответствующее изменению расстояния между двумя плоскостями. Определенная выше константа κ_1 дает вклад в κ , а при малом взаимодействии между следующими ближайшими соседями эти константы становятся равными. Упругая энергия атомов, расположенных на одной линии, параллельной вектору q , равна

$$\sum_i \frac{1}{2} \kappa (\delta r_i - \delta r_{i+1})^2 = \kappa \sum_i (\delta r_i^2 - \delta r_i \delta r_{i+1}).$$

Это выражение совпадает с энергией одномерной цепочки, константы взаимодействия которой в выражении (4.2) выбраны сле-

дующим образом:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_i} = 2\kappa, \quad \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_{i+1}} = \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_{i-1}} = \kappa,$$

а остальные константы $\partial^2 W / \partial r_i \partial r_j$ равны нулю.

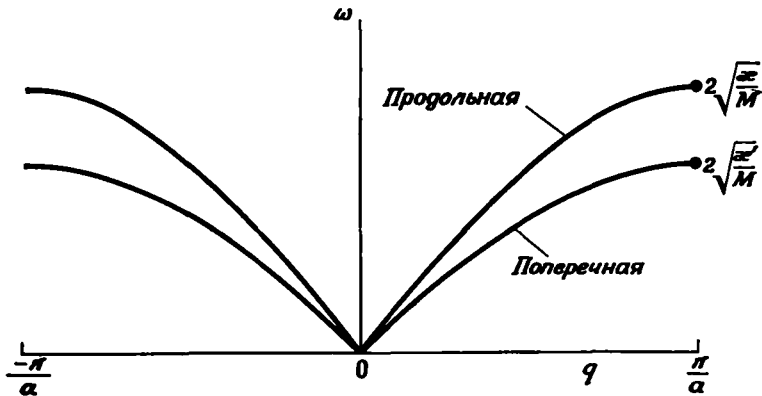
Обозначим расстояние между ближайшими соседями через a и подставим выписанные выше значения силовых постоянных в секулярное уравнение (4.4). Полученное уравнение

$$-M\omega^2 = -\kappa(2 - e^{iqa} - e^{-iqa})$$

определяет зависимость частоты от волнового числа:

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{M}} 2 \sin \frac{qa}{2}. \quad (4.5)$$

Повторяя это рассуждение для поперечных колебаний, распространяющихся в том же направлении, можно получить точно



Ф и г. 112. Колебательный спектр нормальных мод простого кубического кристалла, распространяющихся в направлении $[100]$.

Учтены лишь взаимодействия с ближайшими соседями и со вторыми ближайшими соседями. Поперечные моды двукратно вырождены.

такое же выражение для частоты, но с другим значением (обычно меньшим) эффективной силовой постоянной κ' . Соответствующие дисперсионные кривые изображены на фиг. 112.

Отметим, что при больших длинах волн (т. е. при малых значениях q) частота зависит от волнового числа линейно, и можно однозначно определить скорость продольного звука

$$\frac{d\omega}{dq} = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}}$$

и скорость поперечного звука

$$a \sqrt{\frac{\kappa'}{M}}.$$

При больших значениях волнового числа дисперсионная кривая приближается к границе зоны Бриллюэна по горизонтали точно так же, как это обычно имеет место для энергетических зон электронов. Можно еще отметить, что волновое число, лежащее вне зоны Бриллюэна, определяет, согласно (4.1), такие же смещения, как и приведенное волновое число, лежащее в зоне Бриллюэна. Полученные дисперсионные кривые определяют полную систему колебаний, распространяющихся в направлении [100] рассматриваемого кубического кристалла.

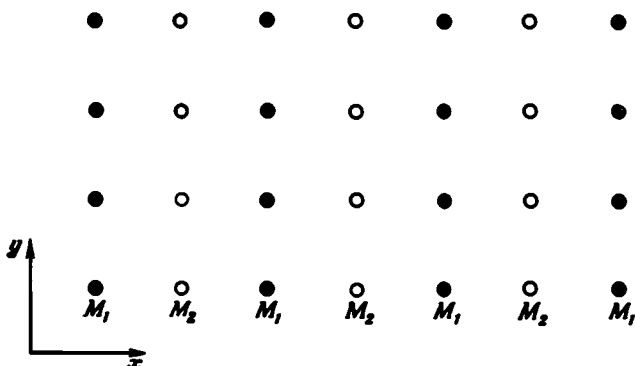
Следует подчеркнуть, что в случае произвольного направления распространения звука одни соображения симметрии не позволяют определить поляризацию индивидуальных мод колебаний. Действительно, в этом случае смещения в одном направлении вызвали бы появление сил в других направлениях. Поэтому необходимо рассматривать одновременно смещения во всех трех направлениях, и для определения частот и направлений поляризации нужно решить систему трех уравнений. Соответствующие колебания нельзя разделить на чисто продольные и чисто поперечные, хотя приближенно такое разделение возможно. Вырожденные поперечные колебания теперь расщепляются, но в остальном характер дисперсионных кривых качественно не изменяется. Можно еще отметить, что, включив взаимодействия с третьими ближайшими соседями, мы получили бы в выражении для ω^2 дополнительные члены с экспонентой e^{2iqa} и соответствующие высшие фурье-компоненты в дисперсионной кривой. Очевидна близкая аналогия между трастовкой спектра колебаний на основе модели силовых постоянных и изучением электронных состояний в приближении сильной связи.

2. Два атома на примитивную ячейку

Обобщим проведенные выше рассуждения на случай колебаний решетки в кристаллах с более чем одним атомом на примитивную ячейку. Одно из обобщений описанной выше модели можно получить, меняя массы чередующихся атомов в простом кубическом кристалле. Можно, например, рассмотреть случай, когда массы ближайших соседей отличаются, но массы следующих ближайших соседей совпадают подобно тому, как это имеет место в структуре хлористого натрия. Еще более простое обобщение получится, если отличны друг от друга массы атомов, лежащих в соседних плоскостях, как это изображено на фиг. 113. Тогда задача о распространении колебаний в направлении [100] сводится к одномерной задаче,

которая легко решается. Мы проведем это решение по аналогии с рассуждениями п. 1 настоящего параграфа.

Перенумеруем атомные плоскости индексом j , и пусть массы атомов в j -й плоскости равны M_1 , если j нечетно, и M_2 , если j



Ф и г. 113. Простая кубическая структура, в которой массы атомов в соседних плоскостях yz отличаются друг от друга.

четно. Для продольных колебаний смещения δr_j в направлении x имеют вид

$$\delta r_j = \begin{cases} \frac{u_1}{\sqrt{N}} e^{iqa_j} e^{-i\omega t} & \text{для четных } j, \\ \frac{u_2}{\sqrt{N}} e^{iqa_j} e^{-i\omega t} & \text{для нечетных } j. \end{cases} \quad (4.6)$$

Определим, как и выше, силовые постоянные для взаимодействия между плоскостями. При этом сила, действующая на j -й ион [см. (4.3)], равна

$$F_j = \kappa [(\delta r_{j+1} - \delta r_j) + (\delta r_{j-1} - \delta r_j)],$$

или

$$F_j = \begin{cases} \frac{\kappa}{\sqrt{N}} (u_2 e^{iqa} + u_2 e^{-iqa} - 2u_1) e^{iqa_j} e^{-i\omega t} & \text{для четных } j, \\ \frac{\kappa}{\sqrt{N}} (u_1 e^{iqa} + u_1 e^{-iqa} - 2u_2) e^{iqa_j} e^{-i\omega t} & \text{для нечетных } j. \end{cases}$$

Подставляя выражения для δr_j из (4.6) в уравнение

$$F_j = M_j \ddot{\delta r}_j,$$

получаем

$$\begin{aligned} 2\kappa (u_2 \cos qa - u_1) &= -M_1 \omega^2 u_1, \\ 2\kappa (u_1 \cos qa - u_2) &= -M_2 \omega^2 u_2; \end{aligned} \quad (4.7)$$

теперь разделим обе части на множитель

$$e^{iqaj}e^{-i\omega t}.$$

Эти уравнения имеют решение, если ω^2 определяется выражением

$$\omega^2 = \frac{2\kappa}{M_1 M_2} \left[\frac{M_1 + M_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(M_1 - M_2)^2}{4} + M_1 M_2 \cos^2 qa} \right]. \quad (4.8)$$

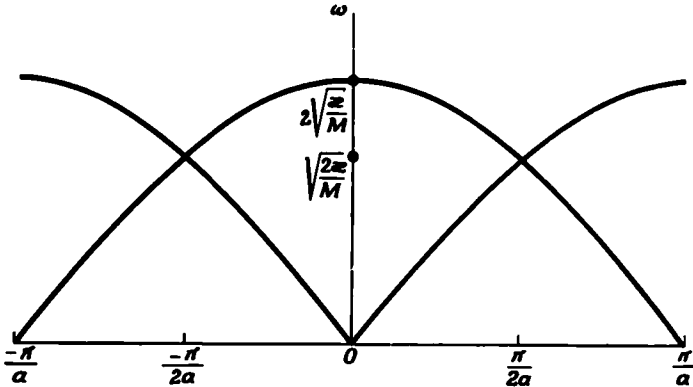
Рассмотрим сначала это решение при $M_1 = M_2$. Оно имеет вид

$$\omega^2 \rightarrow \frac{2\kappa}{M} (1 \pm \cos qa),$$

или

$$\omega \rightarrow 2 \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \times \begin{cases} \cos \frac{qa}{2} & \text{для знака } +, \\ \sin \frac{qa}{2} & \text{для знака } -, \end{cases}$$

и изображено на фиг. 114. Это решение должно быть эквивалентным полученному в предыдущем разделе. Второе из выписанных решений



Ф и г. 114. Зависимость ω от q для распространяющихся по направлению [100] продольных мод колебаний кристалла, изображенного на фиг. 113; случай $M_1 = M_2$.

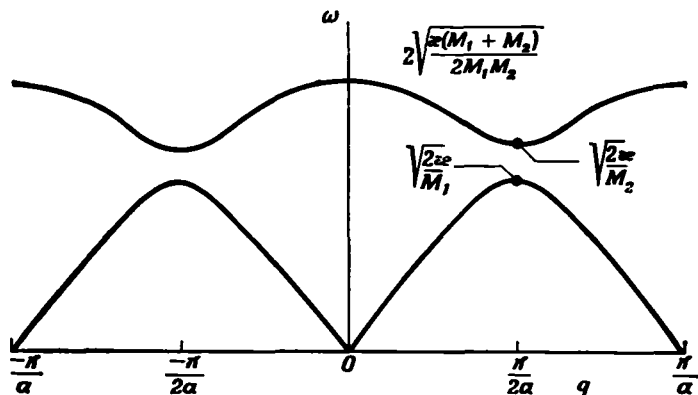
(пропорциональное синусу) совпадает с найденным ранее решением (4.5), а первое (пропорциональное косинусу), как нетрудно видеть, фактически ему эквивалентно. Действительно, выражение (4.6) зависит лишь от целых значений j , поэтому добавление к волновому числу q величины π/a при четных значениях j ничего не изменяет, а при нечетных значениях j смещение δr_j приобретает множитель $e^{i\pi} = -1$, который можно включить в u_1 . Поэтому каждой точке на первой дисперсионной кривой (косинус) соответствует мода, уже полученная для второй кривой (синус), и мы

можем пренебречь первым решением. Это соответствует *представлению расширенной зоны* в том смысле, в котором оно использовалось при описании электронных состояний.

Вместо этого можно было бы учитывать обе кривые, но при этом считать, что волновые числа лежат в *приведенной зоне*

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}.$$

Пользуясь в случае $M_2 = M_1$ приведенной зоной, мы нашли бы, что $u_1 = u_2$ для второго решения и $u_1 = -u_2$ для первого решения. При $M_1 = M_2$ такое представление решений неудобно но оно



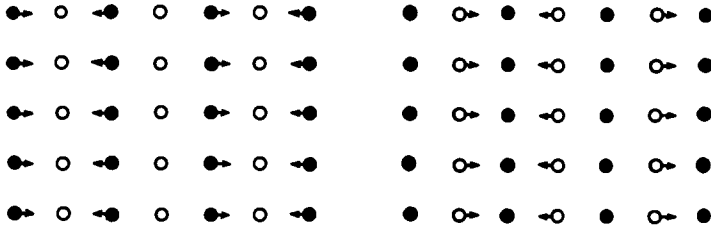
Ф и г. 115. Зависимость ω от q для распространяющихся по направлению [100] продольных мод колебаний кристалла, изображенного на фиг. 113; случай $M_1 > M_2$.

Приведенная зона определяется условиями $-\pi/2a < q \leq \pi/2a$.

эквивалентно полученному ранее. Это представление основано на том, что примитивной ячейкой считается ячейка с размерами $2a, a, a$, а не с размерами a, a, a . В случае одинаковых атомов, конечно, более правильно брать примитивную ячейку a, a, a .

Пусть теперь масса M_1 очень мало отличается от массы M_2 . Из выражения (4.8) видно, что при этом большая частота немного возрастает, а меньшая частота немного уменьшается, и мы получаем две непересекающиеся кривые, изображенные на фиг. 115. Как и при рассмотрении приближения почти свободных электронов, на границах меньшей зоны Бриллюэна, основанной на большей примитивной ячейке $(2a, a, a)$, появляются щели. Верхнюю полосу частот называют *оптической полосой*, а нижнюю — *акустической полосой*. Смысл этих названий можно понять, рассмотрев форму соответствующих дисперсионных кривых при малых значениях волнового числа q . При малых значениях q уравнение (4.7) для акустической моды дает $u_1 = u_2$, т. е. атомы обоих типов движутся

вместе в длинноволновой волне сжатия. Для оптической моды колебания при малых q находим, что $u_1 = -M_2 u_2 / M_1$, т. е. соседние атомы движутся навстречу друг другу. Если заряды этих атомов различны, то по кристаллу распространяется волна электрической поляризации с волновым числом q . Оптические колебания возникают при инфракрасных частотах и их можно возбудить



Акустические моды

Оптические моды

Фиг. 116. Схематическое изображение амплитуд смещений (диаграмм смещений) продольных мод с волновым числом $q = \pi/2a$ для кристалла, изображенного на фиг. 113.

Черные кружки соответствуют атомам, более тяжелым, чем атомы, изображенные светлыми кружками.

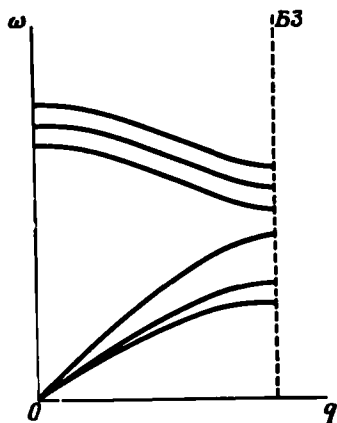
инфракрасным излучением. Мы вернемся к этому вопросу позднее. Можно также выяснить вид колебаний вблизи границы зоны $q = \pi/2a$. Соответствующие диаграммы приведены на фиг. 116. Отметим, что в каждой моде движутся лишь атомы одного типа. Меньшей частоте соответствует мода, в которой движутся более тяжелые атомы.

Такое же разделение колебаний на акустическую и оптическую ветви происходит в любых кристаллах с двумя атомами на примитивную ячейку. Это относится не только к продольным колебаниям, но и к поперечным. Таким образом, для кристалла с двумя атомами на примитивную ячейку мы получаем всего 6 мод, как это показано на фиг. 117.

Структуру, рассмотренную выше, мы выбрали из соображений упрощения математической задачи. Для кристаллов с двумя атомами на примитивную ячейку более типична структура хлористого натрия, изображенная на фиг. 118. В этом случае, как и в рассмотренном выше, соседние ионы Cl^- и Na^+ при акустических колебаниях с большой длиной волны движутся в фазе. При длинноволновых оптических колебаниях ионы Na^+ образуют решетку, движущуюся как целое, и точно так же движется как целое подрешетка, образованная ионами Cl^- . Внутри каждой примитивной ячейки колебания очень похожи на молекулярные колебания содержащихся в ячейке атомов. В случае оптических колебаний, распространяющихся в направлении $[100]$ кристалла NaCl , эти «молекулярные» колебания соответствуют колебаниям с растяже-

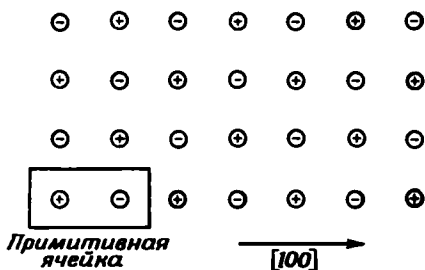
нием связи и двум вращательным колебаниям. При добавлении новых атомов в примитивную ячейку возникают дополнительные молекулярные колебания, соответствующие различным оптическим модам.

В ионных кристаллах два атома в примитивной ячейке имеют разные заряды. Одно из оптических колебаний соответствует



Ф и г. 117. Оптические и акустические моды колебаний произвольного (нет вырождения) кристалла с двумя атомами на примитивную ячейку.

По форме этих кривых при малых q можно разделить все моды на продольные оптические, поперечные акустические и поперечные оптические. Граница зоны Бриллюэна отмечена буквами БЗ.

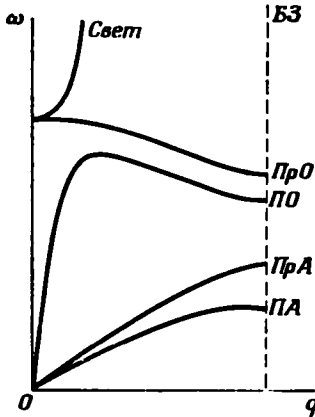


Ф и г. 118. Одна из плоскостей, проходящих через ионы кристалла хлористого натрия.

Показана примитивная ячейка.

модуляции по направлению смещения атомов. Это характерно для продольной моды. Такая модулированная поляризация приводит к накоплению заряда и к увеличению частоты благодаря тому же самому электростатическому сопротивлению деформации, которое вызывает плазменные осцилляции электронного газа. При распространении поперечных оптических мод накопления зарядов не возникает и поэтому при низких частотах эти моды вырождены. Отметим, что это отличие поперечных и продольных мод не сохраняется при $q = 0$. Дисперсионные кривые в этой точке имеют особенность, связанную с дальнедействующим характером кулоновского взаимодействия. Чтобы понять природу этой особенности, рассмотрим уравнения модели силовых постоянных с отброшенными членами кулоновского взаимодействия. Решая их, получаем те же моды колебаний, что и в случае ненонных кристаллов. Рас-

смотрим отдельно уравнения Максвелла, описывающие световые волны, и введем взаимодействие световых волн с оптическими модами колебаний полярного кристалла. Для этого можно либо ввести поглощение света кристаллом, либо представить световые



Фиг. 119. Дисперсионные кривые для колебаний решетки в хлористом натрии и для световых волн, взаимодействующих с поперечными оптическими модами.

Указаны различные моды: так ПА обозначает поперечную акустическую моду и т. д. Для рассматриваемого направления распространения моды ПА, ПО и световая двукратно вырождены. Наклон "световой" кривой (скорость света) сильно уменьшен (для удобства). "Световая" кривая достигнет границы зоны Бриллюэна при частотах, соответствующих частотам рентгеновских лучей. При этом (так же как и энергетические зоны и спектры колебаний) кривая расщепится благодаря дифракции на решетке.

волны и оптические моды колебаний в виде смесей сложных возбуждений системы, включающих как световые волны, так и колебания решетки. С последней точки зрения взаимодействие вызывает смешивание, подобное смешиванию между зоной проводимости и атомными d -состояниями в переходных металлах. Скорость света, конечно, намного превышает скорость звука, так что дисперсионные кривые всей системы будут иметь вид, схематически представленный на фиг. 119. Отметим, что при стремлении q к нулю все три оптические моды вырождены, но при больших значениях они расщепляются, как это и указано на фигуре.

§ 2. ФОНЫ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЕШЕТКИ ¹⁾

При вычислении спектра колебаний системы N атомов мы ввели $3N$ независимых гармонических осцилляторов, соответствующих $3N$ модам колебаний системы. При конечных значениях температуры эти моды возбуждаются термически и полная энергия колебаний совпадает с тепловой энергией. Если система подчиняется классическим законам, то следует ожидать, что на каждую степень свободы приходится в среднем энергия KT . Поэтому теплоемкость, равная производной тепловой энергии по температуре, не зависит от частот осцилляторов и равна

$$C_V = 3NK.$$

¹⁾ Более подробное рассмотрение этого вопроса можно найти в книге Зейтца [2].