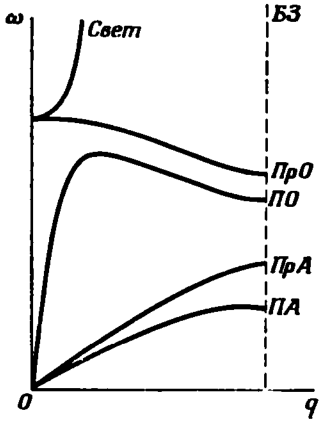
смотрим отдельно уравнения Максвелла, описывающие световые волны, и введем взаимодействие световых волн с оптическими модами колебаний полярного кристалла. Для этого можно либо ввести поглощение света кристаллом, либо представить световые



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 бóльших значениях они расщепляются, как это и указано на фигуре.

§ 2. ФОНОНЫ 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].

Это соотношение называют законом *Дюлонга и Пти*. При высоких температурах этот закон довольно хорошо выполняется для многих твердых тел. Однако при низких температурах теплоемкость падает до нуля. Это расхождение теории и опыта было разрешено лишь квантовой механикой. Построение нормальных мод системы можно рассматривать как каноническое преобразование гамильтониана системы взаимодействующих атомов. Поэтому мы можем непосредственно применить законы квантовой механики к получающейся в результате этого преобразования системе гармонических осцилляторов. Некоторую данную моду с классической частотой ω можно возбудить лишь с помощью целого числа квантов $\hbar\omega$ энергии колебаний. Энергия какой-либо конкретной моды колебаний поэтому имеет вид

$$E_q = \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_q,$$

где целое число n_q определяет степень возбуждения системы. О таком возбуждении обычно говорят, что оно соответствует наличию n_q *фононов* с волновым вектором $\mathbf{q}$. Колебательная энергия системы складывается из энергий всех имеющихся фононов и нулевой энергии $^1/_2\hbar\omega_q$ всех мод. Это упрощенное описание в данный момент нас вполне устраивает. В дальнейшем мы проведем квантование более подробно.

Статистическая механика позволяет вычислить среднюю степень возбуждения каждого осциллятора при данной температуре T, которая оказывается равной

$$n_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega q/KT} - 1}.$$

Разумеется, это выражение определяет также распределение фононов, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна.

Используя это распределение, а также известное из опыта или вычисленное распределение частот колебаний, мы теперь можем непосредственно найти квантовомеханическое выражение для тепловой энергии системы.

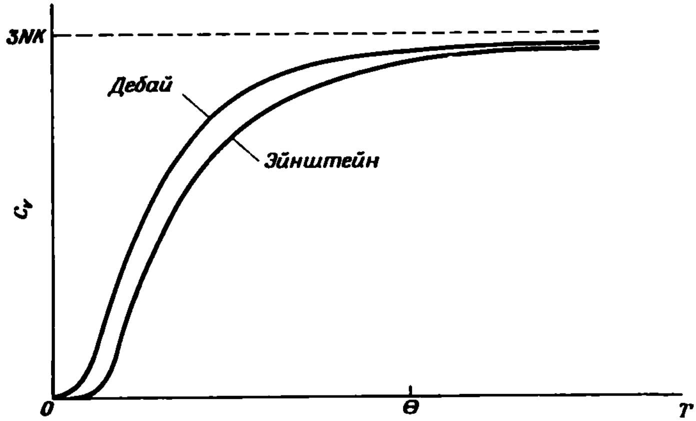
Вычисление или измерение распределения колебательных мод по частотам позволяет заключить, что в твердом теле это распределение имеет ярко выраженный пик вблизи границы зоны Бриллюэна. Поэтому в первом приближении можно заменить реальный спектр колебаний набором $3N$ осцилляторов с одной и той же частотой, называемой *эйнштейновской частотой* (так как это приближение впервые было предложено Эйнштейном). В этом приближении полная тепловая энергия системы равна

$$E_{\text{tot}} = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/KT} - 1}.$$

Таким образом, теплоемкость определяется выражением

$$C_V = \frac{dE_{tot}}{dT} = \frac{3N(\hbar\omega_E)^2 e^{\hbar\omega_E/KT}}{KT^2 (e^{\hbar\omega_E/KT} - 1)^2},$$

которое графически представлено на фиг. 120. При высокой температуре это выражение, как это и должно быть, стремится к значению $3NK$, определяемому законом Дюлонга и Пти. Напротив,



Фиг. 120. Удельная теплоемкость решетки в приближениях Дебая и Эйнштейна.

Дебаевская температура обозначена буквой Θ; она связана с эйнштейновской частотой соотношением $\Theta = \hbar\omega_E/K$.

при низких температурах теплоемкость экспоненциально падает до нуля.

Этот результат качественно правилен, однако вид кривой теплоемкости при низких температурах совершенно неверен. Ошибка коренится в использованной нами модели, так как в ней неявно предполагается, что при низких температурах тепловая энергия KT много меньше колебательной энергии квантов $\hbar\omega$ для всех мод. Из этого предположения и вытекает следствие, что числа заполнения для всех мод при низких температурах экспоненциально малы. В действительности же существуют моды со сколь угодно малыми частотами, и при низких температурах они играют важную роль.

Поясним очень грубыми рассуждениями, какие эффекты дает учет низкочастотных мод. При любом фиксированном значении температуры T состояния с частотой ω, меньшей, чем критическое значение

$$\hbar\omega = \hbar v_s q = KT,$$

где v_s — скорость звука, должны подчиняться классическому закону распределения. Число таких мод пропорционально величине $4\pi q^3/3$, а значит, пропорционально T^3. Классическая энергия этих состояний, таким образом, пропорциональна T^4, а теплоемкость ведет себя как T^3. Такое поведение теплоемкости при низких температурах хорошо известно и наблюдалось для многих твердых тел.

Приближенное вычисление выражения для теплоемкости решетки, правильно описывающего ее поведение как при низких, так и при высоких температурах, было впервые выполнено Дебаем. Сосредоточим внимание на длинноволновых модах. Их можно описать приближенно, задавая значения продольной и поперечной скоростей. В еще более простом приближении можно считать, что эти моды вырождены и имеют одинаковую среднюю скорость v_s. Тогда число мод в частотном интервале $d\omega = v_s dq$ равно

$$3\left[\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\right]4\pi q^2\, dq.$$

Используя статистику Бозе — Эйнштейна, сумму по всем модам можно заменить интегралом по пространству волновых чисел. Для получения правильного числа состояний необходимо обрезать этот интеграл на дебаевской частоте ω_D, выбираемой таким образом, что число состояний внутри сферы в q-пространстве с радиусом ω_D равно числу состояний в зоне Бриллюэна. Иными словами, зона Бриллюэна заменяется сферой, имеющей одинаковый с ней объем. Дебаевская температура Θ_D связана с частотой обрезания соотношением

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K}.$$

Непосредственным вычислением нетрудно получить окончательно следующее выражение для теплоемкости:

$$C_V = 9NK\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int\limits_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\, dx.$$

Эта формула в графическом виде представлена на фиг. 120. При высоких частотах отсюда следует закон Дюлонга и Пти, а при низких частотах получается зависимость

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} NK\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3.$$

Необходимо отметить, что разделение спектра на независимые моды возможно лишь приближенно. В разложении энергии (4.2) могут играть роль и члены высших порядков, которые называют ангармоническими членами. Нетрудно убедиться, что в трехмерном кристалле на самом деле *необходимо* учитывать такие члены. Даже в том случае, когда явно используется модель гармонических силовых постоянных, описанная в предыдущих разделах, в выражении для энергии появляется член четвертого порядка по смещениям. (Действительно, если атом движется по направлению, перпендикулярному линии, соединяющей его с соседним атомом, то изменение расстояния между ними пропорционально квадрату смещения.) Такие ангармонические члены приводят к появлению взаимодействия между найденными нами модами, которое можно описать как рассеяние фононов друг на друге. Другой эффект ангармоничности — это изменение равновесного объема при изменении температуры, т. е. тепловое расширение решетки. Его можно приписать непараболичности или асимметрии взаимодействия между атомами. Иначе его можно интерпретировать как взаимодействие между обычными модами колебаний и продольными модами с нулевым волновым числом.

§ 3. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОДЫ

В последние годы для исследования колебаний решеток с дефектами весьма успешно применялся метод классических функций Грина [1]). Основная трудность, возникающая при рассмотрении колебаний в кристаллах с дефектами, состоит в том, что утрачивается трансляционная инвариантность, которая в идеальном кристалле позволяет найти вид колебательных мод, используя лишь соображения симметрии. Если, однако, ввести в решетку лишь один дефект, то остальная часть ее остается идеальной. Поэтому оказывается возможным учесть влияние этой идеальной части решетки с помощью функции Грина, а затем сосредоточить внимание на движении самого дефекта. Тем самым задача по существу сводится к изучению «молекулярных» колебаний дефекта.

Для начала сформулируем задачу о нормальных колебаниях в форме, удобной для математического исследования. Покажем, как эта задача решается посредством диагонализации некоторой матрицы в случае идеального кристалла, а затем продемонстрируем, как ее можно решить с помощью функций Грина идеального кристалла. Наконец, мы рассмотрим кристалл с дефектом, причем в качестве простейшего дефекта возьмем атом с массой, отличной от массы атомов решетки.

Вернемся к формуле (4.3), выражающей силу, действующую на i-й атом, через смещения $\delta\mathbf{r}_j$ всех остальных атомов. В нормальной моде каждый атом колеблется с одной и той же угловой частотой ω, так что каждое смещение можно записать в виде

$$\delta\mathbf{r}_j e^{-i\omega t}.$$

[1]) Соответствующие ссылки можно найти в книге [3].