

Теплоемкость кристаллической решетки	211
Вывод функции распределения Планка (213). Модель Эйнштейна (214). Подсчет числа нормальных колебаний (215). Функция плотности состояний в одномерном случае (216). Плотность мод в трехмерном случае (221). Вывод выражения для $\mathcal{D}(\omega)$ в общем случае (221). Теория теплоемкости решетки по Дебаю (226). Закон T^3 Дебая (227).	
Ангармонические взаимодействия в кристаллах	230
Тепловое расширение (233).	
Теплопроводность	235
Тепловое сопротивление решетки (236). Процессы переброса (238). Дефекты решетки (241).	
Резюме	246
Задачи	247
Литература	775
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
С. Сингулярности ван Хофа в функции плотности состояний	723

В настоящей главе мы изложим приближенные теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая, основанные на рассмотрении колебаний кристаллической решетки, причем будут затронуты также и методы более точных расчетов. Затем мы рассмотрим эффекты, связанные с ангармоническими взаимодействиями в решетке (включая тепловое расширение), формулу Грюнайзена и теплопроводность диэлектриков. Тепловые свойства металлов рассматриваются в гл. 7, сверхпроводников — в гл. 12, особенности тепловых свойств магнитных материалов — в главах 15 и 16.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Говоря о теплоемкости, мы обычно будем иметь в виду теплоемкость при постоянном объеме C_V , которая является более фундаментальной величиной, чем теплоемкость при постоянном давлении C_p , которую обычно определяют в экспериментах¹⁾.

¹⁾ Теплоемкости C_V и C_p связаны между собой простым термодинамическим соотношением:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 BVT,$$

где α — температурный коэффициент линейного расширения, V — объем, B — модуль всестороннего сжатия. Относительная величина разности между C_p и C_V невелика и ею часто можно пренебречь, в частности при температурах ниже комнатной,

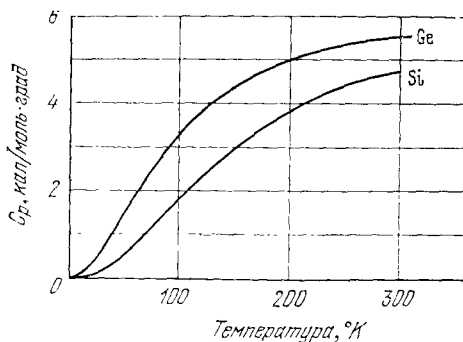


Рис. 6.1. Температурная зависимость теплоемкости кремния и германия. Обратите внимание на спад теплоемкости при понижении температуры. Чтобы перейти к единицам Дж/моль·град, значения по оси ординат надо умножить на 4,186.

Теплоемкость при постоянном объеме определяется соотношением

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (6.1)$$

где S — энтропия, E — внутренняя энергия, T — абсолютная температура.

Экспериментальные факты, относящиеся к теплоемкости типичных неорганических твердых тел, можно резюмировать в следующих трех пунктах:

1. При комнатных температурах значения теплоемкости почти всех твердых тел близки к $3Nk_B$, т. е. 25 Дж/моль·град, или 6 кал/моль·град.

2. При низких температурах теплоемкость заметно уменьшается (см. рис. 6.1) и в области абсолютного нуля температур приближается к нулю по закону T^3 для диэлектриков и по закону T для металлов. Если металл переходит в сверхпроводящее состояние, то закон уменьшения теплоемкости более резкий, чем T .

3. В твердых магнетиках во всем температурном интервале, где имеет место упорядочение в системе магнитных моментов¹⁾, значительную долю полной теплоемкости составляет вклад, связанный с магнитным порядком. Ниже 0,1°К упорядочение ядерных моментов также может дать весьма значительный вклад в теплоемкость.

Нормальные колебания решетки являются независимыми, если для данного твердого тела можно считать применимым закон Гука. Энергия нормальных колебаний решетки в этом случае зависит только от их частоты ω , квантовых чисел n фононных состояний и не зависит от заполнения каких-либо других собственных состояний решетки (мод). В состоянии теплового

¹⁾ Изменение степени упорядочения всегда означает изменение величины энтропии, а следовательно, и появление вклада в теплоемкость.

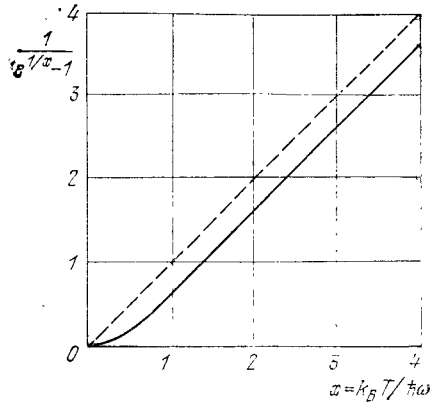


Рис. 6.2. График функции распределения Планка. Видно, что при высоких температурах зависимость среднего значения квантового числа n от температуры имеет линейный характер. График функции $\langle n \rangle + 1/2$, который здесь не изображен, при высоких температурах асимптотически приближается к пунктирной прямой. Пунктирная прямая соответствует классическому пределу.

равновесия при температуре T средние значения квантовых чисел n даются формулой Планка

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad \text{или} \quad \langle n \rangle + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}, \quad (6.2)$$

представляющей одновременно функцию распределения фононов по частотам; здесь символ $\langle \dots \rangle$ означает среднее при тепловом равновесии, k_B — постоянная Больцмана. График этой функции распределения приведен на рис. 6.2.

Вывод функции распределения Планка¹⁾. Рассмотрим систему идентичных гармонических осцилляторов в состоянии теплового равновесия. Отношение числа осцилляторов в $(n + 1)$ -м возбужденном квантовом состоянии (N_{n+1}) к их числу в n -м квантовом состоянии (N_n) равно фактору Больцмана:

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega/\tau} \quad (\tau \equiv k_B T). \quad (6.3)$$

Тогда для отношения числа осцилляторов, находящихся в n -м квантовом состоянии, к общему числу осцилляторов имеем:

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-n\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}}. \quad (6.4)$$

Из (6.4) видно, что для системы осцилляторов среднее значение квантового числа n , отвечающего возбужденному состоянию, равно:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar\omega/\tau}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega/\tau}}. \quad (6.5)$$

¹⁾ См. главы 9, 15 и 16 в книге Киттеля [1].

Выполнение суммирования в знаменателе сводится к суммированию членов бесконечной геометрической прогрессии:

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}, \quad (6.6)$$

где $x = \exp(-\hbar\omega/\tau)$. Легко выполнить и суммирование в числителе, поскольку

$$\sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (6.7)$$

Итак, выражение (6.5) можно переписать в виде закона распределения Планка:

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}. \quad (6.8)$$

Из графика на рис. 6.2 видно, что при $\hbar\omega < k_B T$ имеем:

$$\langle n \rangle \approx k_B T / \hbar\omega, \quad (6.9)$$

поскольку

$$e^{\hbar\omega/\tau} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{\tau} + \dots \quad (6.10)$$

Когда имеет место (6.9), говорят, что заполнение состояний — классическое, в том смысле, что энергия каждого осциллятора равна $\langle n \rangle \hbar\omega \approx k_B T$. Грубо приближенно это выполняется даже при $\hbar\omega/k_B T \approx 1$. При низких температурах отношение $\hbar\omega/k_B T \gg 1$, и для $\langle n \rangle$ мы имеем:

$$\langle n \rangle \approx e^{-\hbar\omega/\tau}. \quad (6.11)$$

Модель Эйнштейна. Средняя энергия линейного осциллятора с частотой ω равна $\langle n \rangle \hbar\omega$. Энергия E системы из N одномерных линейных осцилляторов, имеющих одну и ту же резонансную частоту ω , равна просто сумме энергий осцилляторов:

$$E = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}. \quad (6.12)$$

Тогда теплоемкость C_V этой системы осцилляторов

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2}. \quad (6.13)$$

График этой функции подобен графику, приведенному на рис. 6.3.

Таков, по эйнштейновской модели, вклад, который дают N осцилляторов одинаковой частоты в теплоемкость твердого тела. Если вместо N взять $3N$, поскольку каждый из N атомов имеет три степени свободы, и предельный случай формулы (6.13), отвечающий высоким температурам, то мы получим для C_V значение $3Nk_B$, т. е. значение, соответствующее эмпирическому закону Дюлонга и Пти. При низких температурах результат (6.13) предсказывает уменьшение теплоемкости (см. рис. 6.3), но при этом (6.13) дает закон уменьшения вида

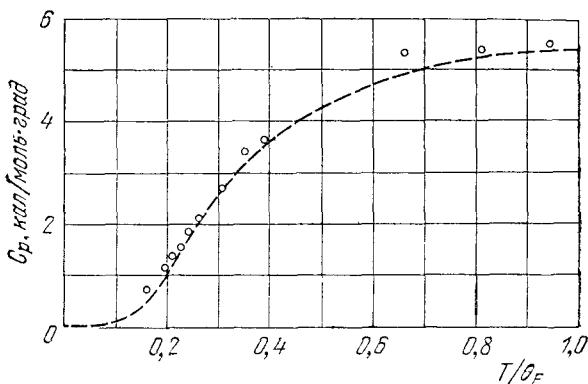


Рис. 6.3. Сопоставление экспериментальных данных для температурной зависимости теплоемкости алмаза с теоретической зависимостью (пунктирная кривая), построенной на основе эйнштейновской модели для случая, когда характеристическая температура $\theta_E = \hbar\omega/k_B$ взята равной 1320°К. Чтобы перейти к единицам Дж/моль·град, значения по оси ординат надо умножить на 4,186. (Из работы Эйнштейна [2].)

$C_V \sim e^{-\hbar\omega/\tau}$, тогда как эксперимент, как известно, дает для решеточного вклада в теплоемкость закон $C_V \sim T^3$. (Этот закон можно получить из расчета по модели Дебая, рассматриваемой ниже.) Ограниченность модели Эйнштейна состоит в том, что его предположение о равенстве частот всех упругих волн в твердом теле является слишком сильным. Но тем не менее главное, что хотел показать и показал¹⁾ Эйнштейн, состоит в том, что колебания механических осцилляторов нужно квантовать точно так же, как Планк квантовал осцилляторы излучения. Эйнштейн, применив модель твердого тела как системы осцилляторов, убедительно объяснил, почему при $T \rightarrow 0$ теплоемкость твердых тел резко уменьшается до нуля. Однако роль модели Эйнштейна этим не ограничивается: ее часто используют и теперь для аппроксимации той ветви фононного спектра, которую называют оптической, т. е. для описания оптических фононов.

Подсчет числа нормальных колебаний. При тепловом равновесии энергия E набора осцилляторов с различными частотами ω_K равна сумме их энергий $\hbar\omega_K$:

$$E = \sum_K \langle n_K \rangle \hbar\omega_K, \quad (6.14)$$

где каждое значение $\langle n_K \rangle$ относится к какому-то значению ω_K в распределении Планка. Часто оказывается удобным суммирование в (6.14) заменить интегрированием. Пусть число нор-

¹⁾ См. по этому поводу заметку Клейна, где он касается истории вопроса [3].

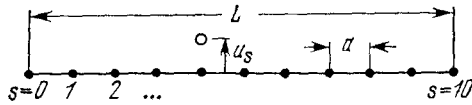


Рис. 6.4. Линейная решетка (цепочка) из $N + 1$ атомов при $N = 10$. Граничные условия для конечных атомов отвечают случаю закрепления концов цепочки, т. е. атомов $s = 0$ и $s = 10$. При нормальных колебаниях частицы могут смещаться либо вдоль, либо поперек цепочки; смещение может быть описано функцией $u_s \sim \sin sKa$. Для такой функции граничные условия автоматически выполнены: для $s = 0$ имеем сразу $u_s = 0$, а величину K можно выбрать такой, чтобы смещение обращалось в нуль и на другом конце, т. е. для $s = 10$.

мальных колебаний (мод) в интервале частот между ω и $\omega + d\omega$ равно $\mathcal{D}(\omega) d\omega$. Тогда энергия

$$E = \int d\omega \mathcal{D}(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega. \quad (6.15)$$

Зная E , легко найти теплоемкость простым дифференцированием E по T , что сведется к дифференцированию $\langle n(\omega, T) \rangle$. Главной проблемой станет нахождение $\mathcal{D}(\omega)$ — функции, дающей число состояний на единицу длины интервала частот. Эту функцию называют функцией плотности состояний или плотностью мод.

Функция плотности состояний в одномерном случае. Рассмотрим сначала задачу об упругих колебаниях одномерной цепочки частиц (см. рис. 6.4); пусть $N + 1$ — число частиц, a — расстояние между ними, L — длина цепочки. Предположим, что частицы $s = 0$ и $s = N$ находятся на концах цепочки и закреплены. Каждое нормальное колебание (мода) является стоячей волной:

$$u_s = u(0) e^{-i\omega_K t} \sin sKa, \quad (6.16)$$

где ω_K зависит от K в соответствии с дисперсионным законом в смысле гл. 5. Здесь число допустимых значений K ограничено

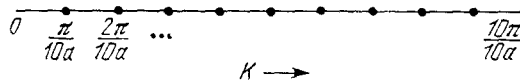


Рис. 6.5. Граничное условие закрепления, т. е. требование, чтобы $\sin sKa = 0$ при $s = 10$, может быть удовлетворено выбором значений $K = \pi/10a, 2\pi/10a, \dots, 9\pi/10a$, где $10a$ — длина цепочки L . На рисунке изображено одномерное K -пространство для цепочки. Здесь точки — не атомы, а допустимые значения K . Из $N + 1$ частиц цепочки перемещаться могут только $N - 1$ частиц и в наиболее общем случае их движение может быть описано при помощи всех $N - 1$ значений K . Квантование K не имеет ничего общего с квантовой механикой; это просто классическое следствие граничных условий для случая закрепления конечных атомов цепочки. Для каждого значения K имеются три типа поляризации: два поперечных (одно — когда частицы перемещаются вверх и вниз в плоскости рисунка, другое — перпендикулярно к этой плоскости) и одно продольное, когда частицы перемещаются влево и вправо вдоль цепочки.

и определяется граничными условиями (в данном случае закреплением конечных частиц цепочки), а именно (см. рис. 6.5) получим следующий набор значений K :

$$K = \frac{\pi}{L}, \quad \frac{2\pi}{L}, \quad \frac{3\pi}{L}, \quad \dots, \quad \frac{(N-1)\pi}{L}. \quad (6.17)$$

Функция, описывающая смещения и дающая решение для случая $K = \pi/L$, имеет вид

$$u_s \sim \sin(s\pi a/L). \quad (6.18)$$

Она обращается в нуль при $s = 0$ и при $s = N$, как того и требуют граничные условия. Для случая $K = N\pi/L = \pi/a = K_{\max}$ имеем:

$$u_s \sim \sin s\pi. \quad (6.19)$$

В этом случае смещения не допускаются ни для одного атома, поскольку $\sin s\pi = 0$ для любого s . Итак, имеем согласно (6.17) $N - 1$ допустимых независимых значений K . Это число равно числу частиц, которые могут перемещаться. Каждому такому значению K отвечает решение вида (6.16). В случае одномерной цепочки частиц (одномерная решетка с постоянной решетки a) имеется одно нормальное колебание (мода) на каждый интервал значений K , равный $\Delta K = \pi/L$, так что число мод на единичный интервал значений K равно L/π для $K \leq \pi/a$ и нулю для $K > \pi/a$.

Имеется и другой прием подсчета числа состояний, часто используемый и по существу вполне эквивалентный. Рассмотрим неограниченно протяженную среду, но потребуем, чтобы решения были периодическими на больших, но конечных расстояниях L , так что функция смещения $u(sa) = u(sa + L)$. Этот подход известен под названием *периодических граничных условий* (см. рис. 6.6 и 6.7); он в случае больших систем ни в чем существенном не меняет физики задачи. При этом решение в виде бегущей волны имеет вид $u_s = u(0) \exp[i(sKa - \omega_\kappa t)]$, а разрешенные значения K таковы:

$$K = 0, \quad \pm \frac{2\pi}{L}, \quad \pm \frac{4\pi}{L}, \quad \pm \frac{6\pi}{L}, \quad \dots, \quad \frac{N\pi}{L}. \quad (6.20)$$

Этот прием дает то же число состояний (по одному на способный сместиться атом), что и (6.18), но теперь K принимает как положительные, так и отрицательные значения, а интервалы между соседними значениями K одинаковы и равны $\Delta K = 2\pi/L$. В случае периодических граничных условий число мод на единичный интервал значений K равно $L/2\pi$ для K в интервале $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ и нулю для всех остальных значений K . Если для удобства расчета мы хотим ограничиться положительными значениями K , то опять приходим к значению L/π . Ситуация в случае двумерной решетки иллюстрируется на рис. 6.8.

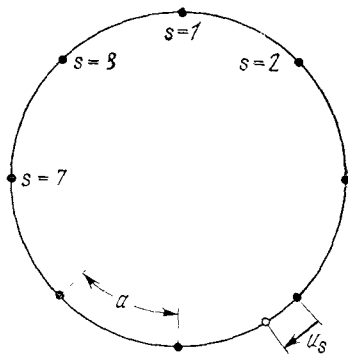


Рис. 6.6. Рассмотрим N частиц, расположенных по кругу на равном расстоянии друг от друга, причем их движение ограничено этим кольцом и сводится к колебаниям относительно положений равновесия, как если бы они были соединены упругими пружинами. Случай нормальных колебаний отвечает перемещению u_s атома s , описываемому функцией $\sin sKa$ или $\cos sKa$; эти колебания независимы. Вследствие периодичности вдоль кольца граничное условие имеет вид: $u_{N+s} = u_s$, т. е. число NKa должно быть целым кратным 2π . Для случая $N=8$ допустимые независимые значения K таковы: $0, 2\pi/8a, 4\pi/8a, 6\pi/8a, 8\pi/8a$. Значение $K=0$ имеет смысл только для функции $\cos sKa$, поскольку $\sin s8a = 0$. Значение $K=8\pi/8a$ имеет смысл также только для $\cos sKa$, поскольку $\sin (s8\pi/8a) = \sin s\pi = 0$. Три остальных значения K годятся как для \sin , так и для \cos и дают в целом восемь допустимых нормальных колебаний (мод) в случае восьми частиц. Итак, периодические граничные условия приводят к тому, что число допустимых нормальных колебаний оказывается равным числу частиц, т. е. точно тот же результат, что и для граничных условий закрепления концов цепочки (рис. 6.5). Если функции, описывающие нормальные колебания, записать в комплексной форме: $\exp(isKa)$, то периодические граничные условия привели бы нас опять-таки к восьми нормальным колебаниям со следующими значениями K : $0, \pm 2\pi/Na, \pm 4\pi/Na, \pm 6\pi/Na, 8\pi/Na$ (для $N=8$) — тот же результат, что и (6.20).

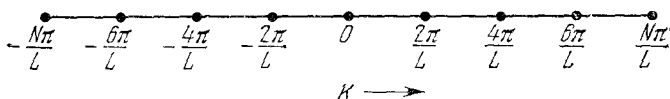


Рис. 6.7. Допустимые значения волнового числа K для периодических граничных условий в случае линейной цепочки длиной L (одномерной решетки) при $N=8$ (из восьми атомов). Решение $K=0$ отвечает однородной моде. Точки $\pm N\pi/L$ отвечают одному и тому же решению ($e^{iN\pi}$ совпадает с $e^{-iN\pi}$); поэтому имеется восемь разрешенных мод; смещение атома с номером s описывается функциями: $1, \exp(\pm i\pi s/4), \exp(\pm i\pi s/2), \exp(\pm i3\pi s/4), \exp(i\pi s)$.

Нам необходимо знать функцию $\mathcal{D}(\omega)$ — число мод на единицу длины интервала частот. Число состояний $\mathcal{D}(\omega)d\omega$ в интервале $d\omega$ вблизи ω можно записать в виде

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{d\omega}{d\omega/dK}. \quad (6.21)$$

Групповую скорость $d\omega/dK$ мы можем получить из закона дисперсии $\omega(K)$. Функция $\mathcal{D}(\omega)$ имеет особенность в тех слу-

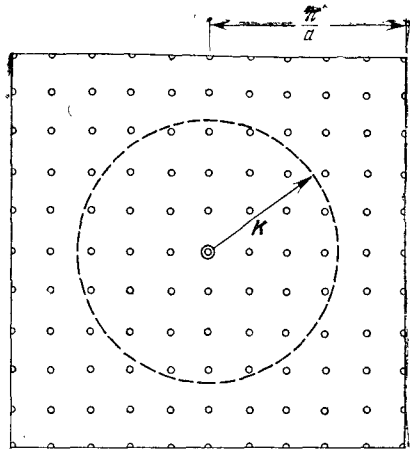


Рис. 6.8. Разрешенные значения фононного волнового вектора K в фурье-пространстве для плоской квадратной решетки с постоянной решетки a . Периодические граничные условия применимы здесь только внутри квадрата со стороной $L = 10a$. Однородной моде отвечает значение K , помеченное двойным кружком. Элементу поверхности с площадью $(2\pi/10a)^2 = (2\pi/L)^2$ отвечает одно разрешенное значение K , так что внутри круга с площадью πK^2 имеется округленно $\pi K^2 (L/2\pi)^2$ разрешенных точек.

чаях, когда график функции $\omega(K)$ идет горизонтально, т. е. на горизонтальном участке групповая скорость равна нулю.

В приближении Дебая, когда среду можно считать непрерывной, полагают $\omega(K) = vK$, так что $d\omega/dK = v$ — постоянная скорость звука. В одномерном случае из (6.21) для $\mathcal{D}(\omega)$ получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi v} \quad \text{при} \quad \omega \leq \frac{v\pi}{a} \quad (6.22)$$

и $\mathcal{D}(\omega) = 0$ в остальных случаях. Спектр обрезается при $\omega_D = v\pi/a$, чтобы полное число нормальных колебаний было правильным, т. е. равным N — числу частиц. Выражение (6.22) есть плотность мод для каждого типа поляризации. Если для каждого значения K имеется три моды (для трех типов поляризации), то и (6.22) надо просуммировать по трем поляризациям, используя соответствующие значения скорости звука v для каждого типа поляризации.

Для N эйнштейновских осцилляторов, имеющих частоту ω_E , получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = N \delta(\omega - \omega_E), \quad (6.23a)$$

где δ — дельта-функция Дирака. Она обладает тем свойством, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \delta(x - a) = f(a) \quad (6.23b)$$

для любой функции $f(x)$. В пределе дельта-функцию Дирака можно рассматривать как функцию с единственным очень острым пиком.

Дисперсионный закон для цепочки одинаковых атомов при учете взаимодействия лишь ближайших соседей обязательно имеет вид (5.23) для взаимодействия параллельных слоев:

$$\omega = \omega_{\max} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right|, \quad (6.24)$$

где a — межатомное расстояние, ω_{\max} — максимальная частота. Разрешив (6.24) относительно K , мы получим K как функцию ω :

$$K = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}}, \quad (6.25)$$

откуда

$$\frac{dK}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{(\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{1/2}}. \quad (6.26)$$

Согласно (6.22) для плотности мод получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega} = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{(\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{1/2}}. \quad (6.27)$$

График этой функции приведен на рис. 6.9. Функция имеет особенность (разрыв) вследствие обращения в нуль производной $d\omega/dK$ при $K = \pi/a$.

Дисперсионный закон для линейной цепочки (одномерной решетки), составленной из атомов двух сортов, имеет вид (5.36),

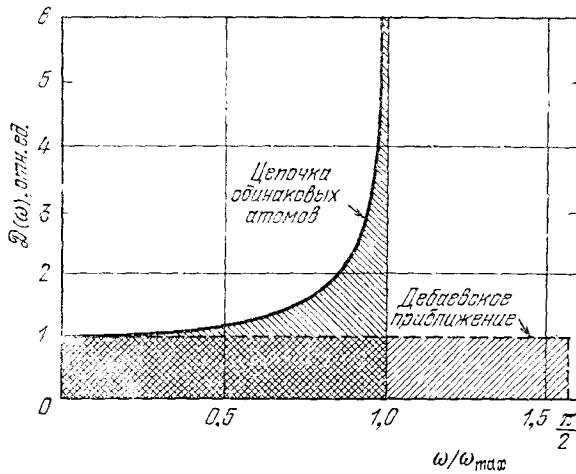


Рис. 6.9. Плотность мод $\mathcal{D}(\omega)$ для фононов в случае модели цепочки одинаковых атомов с учетом взаимодействия лишь ближайших соседей [см. формулу (6.27)]. Пунктиром показана для сравнения плотность состояний в дебаевском (континуальном) приближении, рассчитанная из (6.22) для той же скорости звука в пределе низких частот. Видно, что для цепочечной модели имеет место особенность, которая в дебаевском приближении отсутствует. Дебаевский спектр должен быть обрезан на частоте $\omega_D = \pi\omega_{\max}/2$, поскольку общее число разрешенных состояний должно быть равно числу атомов.

при этом предполагается учет взаимодействий соседей, следующих за ближайшими. Для акустической ветви функция плотности мод будет подобна (6.27); для оптической ветви (той же цепочки) функция плотности мод имеет особенности на предельных (верхнем и нижнем) значениях частот. Если масса одного сорта ионов много больше массы ионов другого сорта, из (3.36) легко заметить, что частота колебаний оптической ветви приближенно не зависит от волнового числа. Здесь производная $d\omega/dK$ близка к нулю, и плотность мод на оптической ветви можно для соответствующего интервала частот аппроксимировать дельта-функцией. Именно в этом случае мы имеем пример возможности использования модели Эйнштейна. Тепловая энергия акустических мод может быть аппроксимирована моделью Дебая, а энергию оптических мод можно трактовать на основе модели Эйнштейна. Энергии и, следовательно, теплоемкости этих двух типов мод аддитивны.

Плотность мод в трехмерном случае. Рассмотрим трехмерный случай, когда модель кристалла представляет собой куб со стороной L , содержащий N^3 элементарных ячеек, и применим периодические граничные условия. Разрешенные значения \mathbf{K} в этом случае определяются условиями:

$$\exp [i(K_x x + K_y y + K_z z)] \equiv \equiv \exp \{i[K_x(x + L) + K_y(y + L) + K_z(z + L)]\}, \quad (6.28)$$

откуда получим:

$$K_x, K_y, K_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \frac{N\pi}{L}. \quad (6.29)$$

Следовательно, на объем $(2\pi/L)^3$ в \mathbf{K} -пространстве приходится одно разрешенное значение \mathbf{K} , и поэтому число разрешенных значений \mathbf{K} на единицу объема в \mathbf{K} -пространстве (для каждой ветви и данной поляризации) равно

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3}, \quad (6.30)$$

где $V = L^3$ — объем кристалла.

Вывод выражения для $\mathcal{D}(\omega)$ в общем случае¹⁾. Здесь мы собираемся вывести общее выражение для $\mathcal{D}(\omega)$ — числа мод (нормальных колебаний) на единичный интервал частот при известном законе дисперсии для фононов $\omega(\mathbf{K})$. Число разрешенных значений \mathbf{K} , для которых частоты фононов лежат в интервале между ω и $\omega + d\omega$, согласно (6.30) равно

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{shell}} d^3K. \quad (6.31)$$

Здесь интеграл берется по объему слоя (shell) в \mathbf{K} -пространстве, ограниченного двумя поверхностями, на которых частоты фононов постоянны: на одной

¹⁾ При первом чтении этот вывод можно пропустить.

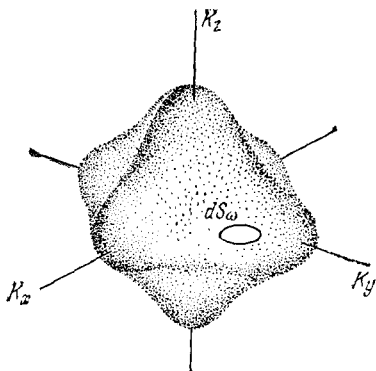


Рис. 6.10а. Элементарная площадка dS_ω на поверхности постоянной частоты в \mathbf{K} -пространстве. Объем слоя между двумя поверхностями постоянной частоты ω и $\omega + d\omega$ равен $\int dS_\omega d\omega / (\text{grad}_{\mathbf{K}}\omega)$.

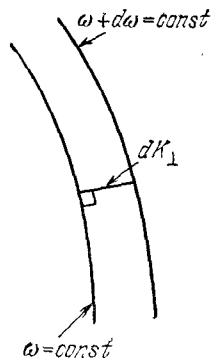


Рис. 6.10б. Величина dK_\perp есть расстояние между поверхностями постоянных частот ω и $\omega + d\omega$, взятое вдоль нормали к ним.

поверхности частота равна ω , на другой $\omega + d\omega$. Задача в сущности сводится к определению объема этого слоя. Пусть dS_ω — элемент площади на поверхности в \mathbf{K} -пространстве (рис. 6.10а), на которой частота постоянна и равна ω . Элементом объема слоя между поверхностями постоянных частот ω и $\omega + d\omega$ будет прямой цилиндр с основанием dS_ω и высотой dK_\perp ; следовательно,

$$\int_{\text{shell}} d^3K = \int dS_\omega dK_\perp. \quad (6.32)$$

Здесь dK_\perp — расстояние между поверхностями $\omega = \text{const}$ и $\omega + d\omega = \text{const}$, взятое вдоль нормали к ним (рис. 6.10б). Значение dK_\perp при переходе от одной точки поверхности к другой может изменяться. Градиент в \mathbf{K} -пространстве частоты ω , т.е. $\nabla_{\mathbf{K}}\omega$, также направлен вдоль нормали к поверхности $\omega = \text{const}$, и поэтому величина

$$|\nabla_{\mathbf{K}}\omega| dK_\perp = d\omega \quad (6.33а)$$

представляет собой разность значений частот в точках, где нормаль dK_\perp пересекает поверхности. Итак, за элемент объема слоя можно принять произведение

$$dS_\omega dK_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_{\mathbf{K}}\omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g}, \quad (6.33б)$$

где $v_g = |\nabla_{\mathbf{K}}\omega|$ — величина групповой скорости фонона. Тогда (6.31) можно записать в виде

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{v_g} d\omega. \quad (6.33в)$$

Разделив на $d\omega$ правую и левую части этого соотношения и вводя $V = L^3$ (объем кристалла), для плотности мод получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g}. \quad (6.34)$$

Здесь интеграл берется по поверхности $\omega = \text{const}$ в \mathbf{K} -пространстве. Этот результат относится к одной ветви дисперсионного закона и может быть использован также в теории электронных энергетических зон (см. главы 9 и 10).

Особенно интересен вклад в $\mathcal{D}(\omega)$ от тех точек, для которых групповая скорость равна нулю. Такие критические точки являются особенностями функции распределения (они известны как сингулярности ван Хова (см. [4], а также [5, 6])). Элементарное рассмотрение вопроса дано в Приложении С, где показано, что седловые точки поверхности $\omega(\mathbf{K})$ имеют особенно важное значение.

В континуальном (дебаевском) приближении скорость звука считается постоянной: $\omega(\mathbf{K}) = vK$. Полное число N мод с волновым вектором, меньшим K , согласно (6.30) равно произведению объема сферы радиуса K на число мод, приходящихся на единицу объема, т. е. на $(L/2\pi)^3$; итак, для каждого типа поляризации имеем:

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} K^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi\omega^3}{3v^3} = \frac{V\omega^3}{6\pi^2v^3}. \quad (6.35)$$

Следовательно, плотность мод $\mathcal{D}(\omega)$ для каждого типа поляризации равна

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}. \quad (6.36)$$

Если образец содержит N элементарных ячеек, то общее число мод акустических фононов равно N , и частота ω_D , на которой обрывается непрерывный спектр, определяется соотношением (6.35):

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2v^3N}{V}. \quad (6.37)$$

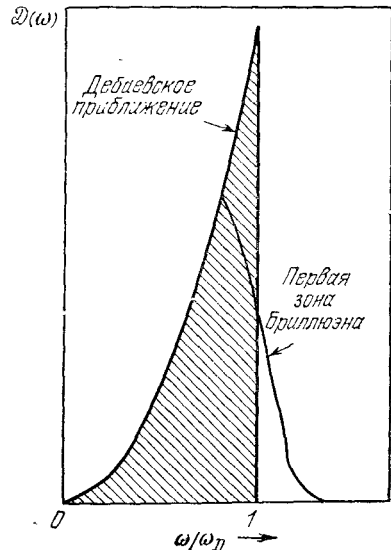


Рис. 6.11. Плотность мод $\mathcal{D}(\omega)$. Если принять скорость фононов постоянной, то при интегрировании в \mathbf{K} -пространстве по сфере Дебая получим заштрихованную область; при интегрировании по первой зоне Бриллюэна (для моноатомной простой кубической решетки) вместо разрыва при $\omega = \omega_D$ получим в этой области показанную тонкой сплошной линией кривую.

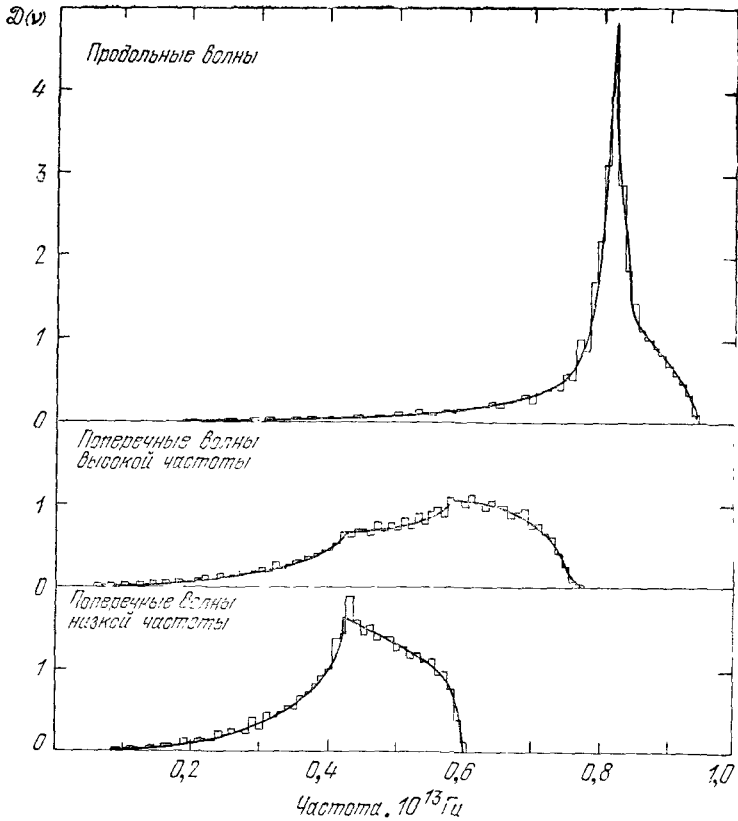


Рис. 6.12. Функция плотности состояний фононов $\mathcal{D}(\nu)$ в алюминии ($\nu = \omega/2\pi$). Графики (гистограммы) для каждой из трех ветвей получены вычислением $\mathcal{D}(\nu)$ по точкам для 2791 волновых векторов. (Из работы Уолкера [7]. О дальнейших результатах для алюминия см. работу Седмана и др. [8])

Для волнового числа K_D , соответствующего ω_D , имеем:

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (6.38)$$

В модели Дебая исключены моды с волновыми векторами, длины которых больше K_D ; число мод, имеющих $K \leq K_D$, исчерпывает число степеней свободы моноатомной решетки.

Итак, в дебаевском приближении мы не только заменяем истинную плотность мод величиной (6.38), которая получилась как следствие линейного дисперсионного закона $\omega = vK$, но и заменяем сферой область интегрирования в K -пространстве, которая, строго говоря, должна была бы быть зоной Бриллюэна. Плотность мод (6.36) для дебаевского приближения изображена

графически на рис. 6.11; там же показан ход этой функции в случае «правильной» области интегрирования (зоны Бриллюэна) для простой кубической решетки, но с сохранением предположения о постоянстве скорости звука. Если, например, $v = 5 \cdot 10^5$ см/сек и $N/L^3 = 10^{23}$ атомов на 1 см^3 , то

$$\omega_D \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ рад/сек}$$

и

$$K_D \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} = 2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}. \quad (6.39)$$

Функция распределения частот $\mathcal{D}(\omega)$ может быть также вычислена из экспериментальных данных или из достаточно реалистического закона дисперсии, найденного теоретически. Однако затраты труда могут оказаться значительными, и часто для решения задачи прибегают к помощи ЭВМ. Нужно находить значения ω на узлах очень мелкой трехмерной сетки в \mathbf{K} -пространстве, а затем воссоздавать гистограмму, дающую число точек в малых одинаковых интервалах значений ω . Примером могут служить расчеты для алюминия, результаты которых в графической форме приведены на рис. 6.12 и 6.13 (эффекты, связанные с сингулярностями ван Хова, здесь очевидны).

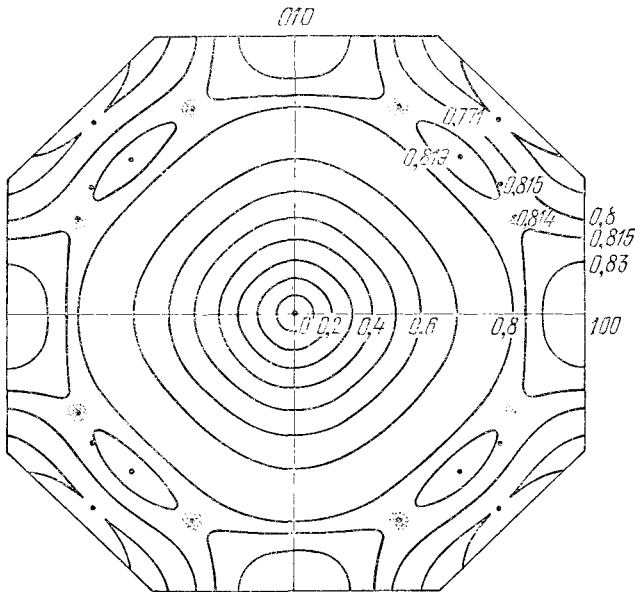


Рис. 6.13. Поверхности постоянной частоты для алюминия (для продольных фононов). Показано сечение, параллельное плоскости (100) обратной решетки. Затененные кружки лежат на одной и той же системе седловых точек. (По Уолкеру)

Теория теплоемкости решетки по Дебаю. Энергию (6.15) для каждого типа поляризации можно представить выражением

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}(\omega) n(\omega) \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right). \quad (6.40)$$

Для простоты мы предполагаем, что скорости фононов для всех трех типов поляризации одинаковы, и поэтому, чтобы получить полную энергию, просто утроим энергию (6.40):

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^3 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (6.41)$$

где введены обозначения: $x \equiv \hbar\omega/\tau \equiv \hbar\omega/k_B T$ и

$$x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta}{T}. \quad (6.42)$$

Соотношение (6.42) является определением температуры Дебая θ через предельную частоту ω_D , введенную условием (6.37). Для θ можно записать выражение

$$\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (6.43)$$

и переписать (6.41) в виде

$$E = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (6.44)$$

где N — число атомов образца, $x_D = \theta/T$.

Теперь теплоемкость найти очень просто: нужно лишь продифференцировать по температуре первое из выражений для E

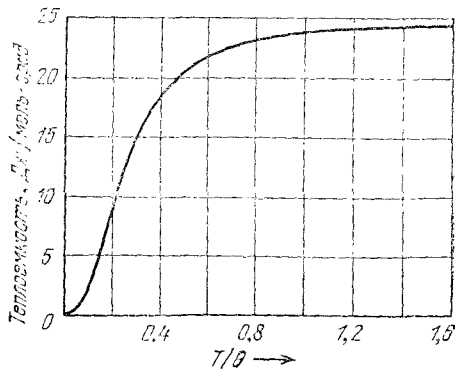


Рис. 6.14. Температурная зависимость теплоемкости C_V твердого тела согласно приближенной теории Дебая. По горизонтальной оси отложена нормированная температура (отношение T/θ , θ — температура Дебая). Область, где осуществляется закон T^3 , лежит ниже 0,10. Асимптотическое значение C_V при больших T/θ (высоких температурах) равно 24,943 Дж/моль·град.

в (6.41). Тогда получим:

$$C_V = \frac{3Vh^2}{2\pi^2 c^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (6.45)$$

Значения E , C_V и другие величины дебаевской теории были вычислены и табулированы; они приведены в справочниках Ландольта-Бернштейна и Янке — Эмде — Лёше. График зависимости теплоемкости от отношения T/θ дан на рис. 6.14. Видно, что при $T \gg \theta$ теплоемкость приближается к классическому значению $3Nk_B$.

Закон T^3 Дебая. При очень низких температурах приближенное выражение для энергии можно получить из (6.44), положив верхний предел интеграла равным бесконечности. Тогда интеграл вычисляется, и мы получим:

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (6.46)$$

где величина суммы s^{-4} берется из любых математических таблиц. Итак, для E имеем:

$$E \approx \frac{3\pi^4 Nk_B T^4}{15\theta^3} \quad \text{при } T \ll \theta,$$

а для теплоемкости C_V

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3. \quad (6.47)$$

Это и есть приближенный закон T^3 Дебая. При достаточно низких температурах приближенный закон Дебая соблюдается вполне хорошо, поскольку в этой области температур возбуждены лишь колебания акустической ветви, отвечающие длинным волнам. Это именно те колебания, которые можно трактовать как упругие колебания непрерывной упругой среды (континуума), описываемой макроскопическими упругими постоянными. Энергии коротковолновых фононов слишком велики, чтобы они в сколько-нибудь заметном числе могли согласно (6.11) заселять соответствующие уровни при низких температурах.

Закон T^3 можно пояснить на основе следующих простых соображений (см. рис. 6.15). При низких температурах возбуждаются в заметном количестве лишь те моды решетки, энергия которых $\hbar\omega \leq k_B T$. Характер возбуждения этих мод приближенно классический, поскольку их энергии близки к $k_B T$, и описываются законом (6.9) (см. рис. 6.2). Объем \mathbf{K} -пространства, содержащий точки, отвечающие этим возбужденным модам, занимает

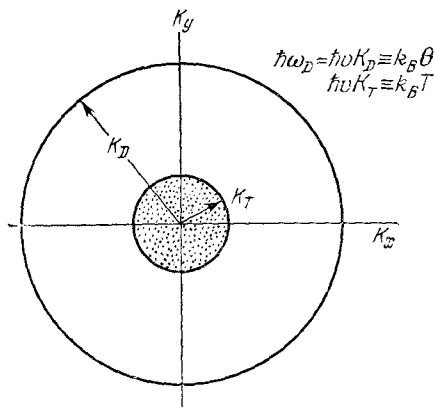


Рис. 6.15. Наглядное пояснение закона T^3 Дебая. Предположим, что все фононные моды с волновым вектором, длина которого меньше K_T , имеют энергию, равную классическому тепловому значению $k_B T$, а моды с волновыми векторами в интервале между K_T и K_D не возбуждаются вообще. Из 3N возможных мод доля возбужденных равна $(K_T/K_D)^3 = (T/\theta)^3$, поскольку эта величина равна отношению объема внутренней сферы радиуса K_T к объему сферы радиуса K_D . Для энергии в этом случае имеем $E \approx k_B T \times 3N (T/\theta)^3$, а для теплоемкости $C_V = \partial E/\partial T \approx 4Nk_B (T/\theta)^3$.

долю порядка $(K_T/K_D)^3$, где K_T — волновой вектор, определяемый соотношением $\hbar v K_T = k_B T$, а K_D — величина волнового вектора, характеризующая дебаевское приближение и определяемая соотношением (6.38). Эта доля составляет $(T/\theta)^3$ всего объема \mathbf{K} -пространства. Число возбужденных мод будет порядка $N(T/\theta)^3$, а энергия каждого состояния $\sim k_B T$. Тогда внутренняя энергия $\sim Nk_B T (T/\theta)^3$, а теплоемкость $\sim 4Nk_B (T/\theta)^3$. Большой численный множитель, равный 234 в (6.47), появляется по тем же причинам, что и множитель $(6\pi^2)^{1/3}$ в определении дебаевской температуры θ в формуле (6.43).

Методы выбора подходящего среднего значения скорости звука, нужного для вычисления θ , обсуждаются в работе Блекмана [9]¹⁾. Для реальных кристаллов температуры, при которых справедливо приближение, приводящее к закону T^3 , относятся к области достаточно низких температур. Необходимо понизить температуру ниже $T = \theta/50$, чтобы ход изменения теплоемкости был достаточно близким к закону T^3 . Заметим, однако, что теплоемкость относительно мало чувствительна к изменениям функции плотности мод.

В практике расчетов лучшим способом определения функции плотности мод является использование измерений, дающих дисперсионный закон для выбранных направлений в кристалле, например неупругого рассеяния нейтронов; затем из этих данных можно, используя теоретические соображения и аналитические методы, определить вид дисперсионного закона для произвольного направления, а уже из последнего, используя ЭВМ, можно вычислить вид функции $\mathcal{D}(\omega)$.

Некоторые типичные значения θ приведены в табл. 6.1. Отметим, что, например, у щелочных металлов чем больше атомный

¹⁾ Сравнение значений дебаевской температуры, вычисленных из упругих постоянных, с одной стороны, и из калориметрических данных, с другой, имеется в обзоре [10].

Температура Дебая θ_D (в °К)

Li 344	Be 1440												B 2230	C 2230	N 2230	O 2230	F 2230	Ne 75
Na 158	Mg 400												Al 428	Si 645	P 645	S 645	Cl 645	Ar 92
K 91	Ca 230	Sc 360	Ti 420	V 380	Cr 630	Mn 410	Fe 470	Co 445	Ni 450	Cu 343	Zn 327	Ga 320	Ge 374	As 282	Se 300	Br 300	Kr 72	
Rb 56	Sr 147	Y 280	Zr 291	Nb 275	Mo 450	Tc 450	Ru 600	Rh 480	Pd 274	Ag 225	Cd 209	In 108	Sn 200	Sb 211	Te 153	I 153	Xe 64	
Cs 38	Ba 110	La β 142	Hf 252	Ta 240	W 460	Re 430	Os 500	Ir 420	Pt 240	Au 165	Hg 71.9	Tl 78.5	Pb 105	Bi 119	Po 119	At 119	Rn 119	
Fr	Ra	Ac																
			Ce 200	Pr 200	Nd 200	Pm	Sm 200	Eu 200	Gd 200	Tb 200	Dy 210	Ho 210	Er 210	Tm 210	Yb 130	Lu 210		
			Th 163	Pa 163	U 207	Np 207	Pu 207	Am 207	Cm 207	Bk 207	Cf 207	Es 207	Fm 207	Md 207	No 207	Lr 207		

Приведенные значения соответствуют низкотемпературному пределу, установленному из экспериментальных данных (на это обстоятельство и указывает индекс нуля у буквы θ в заголовке таблицы).

Большинство данных, приведенных в этой таблице, предоставлено автору Н. Пирлманом (N. Pearlman). Литература, относящаяся к этим данным, имеется в справочнике [11].

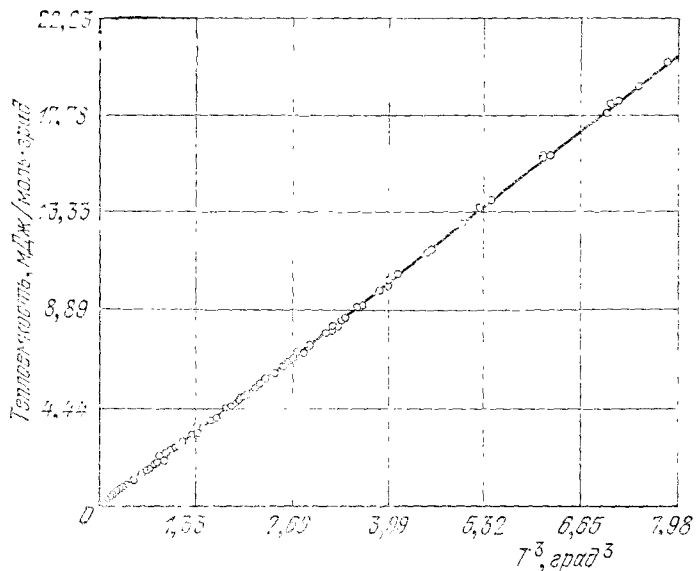


Рис. 6.16. Теплоемкость твердого аргона (низкие температуры) как функция T^3 . В этой области температур экспериментальные данные находятся в превосходном согласии с законом T^3 Дебая, если положить $\theta_0 = 92,0^\circ\text{K}$. (L. Finckold, N. E. Phillips)

номер, тем меньше величина θ ; дело в том, что скорость звука при возрастании плотности уменьшается.

Экспериментальные данные для твердого аргона — диэлектрического кристалла с одним атомом на элементарную ячейку — приведены на рис. 6.16.

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ

При рассмотрении теории колебаний решетки в предыдущих главах и в данной главе в выражении для потенциальной энергии мы ограничивались членами, квадратичными по межатомным смещениям. Построенную на этой основе теорию называют гармоническим приближением. Отметим следующие ее следствия и особенности:

1. Тепловое расширение отсутствует.
2. Адиабатические и изотермические упругие константы соответственно равны между собой.
3. Упругие константы не зависят от давления и температуры.
4. Теплоемкость при высоких температурах ($T > \theta$) становится постоянной.
5. Две упругие волны в решетке не взаимодействуют между собой, отдельная волна с течением времени не распадается и не изменяет своей формы.

В реальных кристаллах ни одно из этих следствий точно не выполняется. Эти отклонения связаны с тем, что в гармоническом приближении мы пренебрегли ангармоническими членами (т. е. более высокими, чем квадратичные) по межатомным смещениям. Ниже мы рассмотрим лишь некоторые простейшие явления, связанные с ангармоничностью. За более полными и подробными сведениями читателю следует обратиться к другим источникам, указанным в списке литературы к данной главе.

Эффективной демонстрацией ангармонических эффектов могут служить эксперименты по взаимодействию двух фононов с образованием третьего фонона с частотой ω_3 , равной сумме частот исходных фононов: $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. В работе Ширена [12] описан эксперимент, в котором пучок продольных фононов с частотой 9,20 ГГц взаимодействует в кристалле MgO с параллельным пучком продольных фононов, имеющих частоту 9,18 ГГц. В результате взаимодействия двух пучков (см. рис. 6.17) образуется третий пучок продольных фононов с частотой $9,20 + 9,18 = 18,38$ ГГц.

Роллинс и др. [13] поставили изящный эксперимент, суть которого ясна из рис. 6.18 и подписи к нему. Два пучка ультразвуковых волн вступают во взаимодействие вблизи центра большого круглого диска. Авторы установили, что третий пучок образуется внутри объема в зоне взаимодействия только в том случае, когда для всех трех пучков выполняются законы сохранения для энергии и волновых векторов (см. рис. 6.19).

Трехфононные процессы обусловлены кубическими членами в выражении для потенциальной энергии. Типичным таким членом может быть, например, член вида

$$U_{ky\delta} = A e_{xx} e_{yy} e_{zz}, \quad (6.48)$$

где e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} — диагональные компоненты тензора деформаций, A — константа. Коэффициенты A имеют ту же размерность, что и упругие постоянные, введенные в гл. 4, но по порядку величины они больше, чем константы C . Физический смысл явления фононного взаимодействия может быть выяснен без особого труда: наличие фонона вызывает периодическую упругую деформацию, которая (вследствие ангармонического взаимодействия) модулирует по объему и во времени величины



Рис. 6.17. Коллинеарное взаимодействие двух продольных фононов, K_1 и K_2 , в результате которого возникает третий продольный фонон K_3 . На том участке фононного спектра, где дисперсия не проявляется, можно одновременно удовлетворить обоим законам сохранения: и энергии, и волнового вектора, т. е. $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ и $K_1 + K_2 = K_3$. В эксперименте Ширена [12] обусловленное взаимодействием преобразование мощности порядка 70% наблюдалось на участке пути длиной 2 см; уровень выходной мощности составлял $\approx 0,5$ Вт/см².

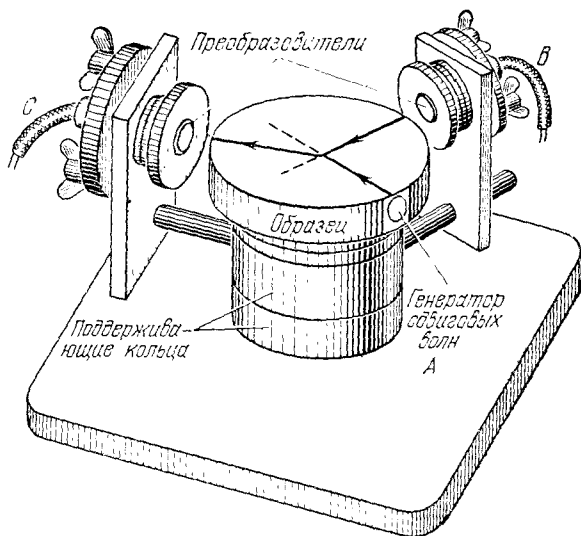


Рис. 6.18 Схема ультразвуковой установки, на которой проводился эксперимент, демонстрирующий трехфононное взаимодействие [13]. В типичном опыте генератор А возбуждал сдвиговые волны частотой 10 МГц, которые взаимодействовали вблизи центра образца (имевшего форму диска) с продольными волнами частотой 15 МГц, которые возбуждались генератором В. Возникающая в результате взаимодействия продольная волна частотой 25 МГц регистрировалась приемником С: $L(15) + T(10) \rightarrow L(25)$. При этом удовлетворялось и соотношение для волновых векторов: $K_{15} + K_{10} = K_{25}$. Угол φ вычисляется легко, если использовать соотношение для волновых векторов (при известных скоростях распространения волн). Вся установка помещается внутри сосуда, заполненного какой-либо подходящей жидкостью, обеспечивающей связи между иммерсионными преобразователями и образцом.

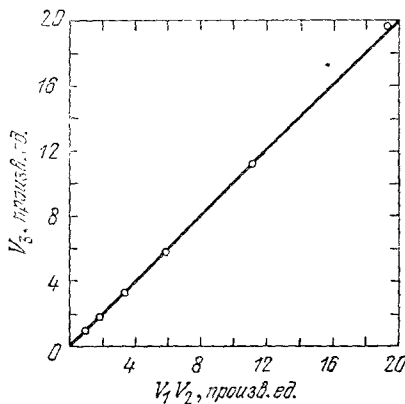


Рис. 6.19. Амплитуда смещений генерируемого пучка должна быть пропорциональной произведению амплитуд двух исходных пучков. Приведенный график зависимости V_3 от $V_1 V_2$ (по работе Роллинса и др. [13]) построен по данным опыта и подтверждает, что зависимость действительно линейная. Здесь V_1 и V_2 — напряжения, приложенные к преобразователям, генерирующим исходные фононные пучки, V_3 — регистрируемое приемником напряжение, создаваемое пучком, образовавшимся в результате взаимодействия двух первичных пучков.

упругих постоянных кристалла. Второй фонон «ощущает» модуляцию упругих постоянных и поэтому испытывает рассеяние, так же как если бы он столкнулся с движущейся трехмерной решеткой. Если ангармонические члены не играют роли, подобная акустическая модуляция не имеет места.

Тепловое расширение. Причины теплового расширения можно легко понять, рассматривая классический осциллятор с учетом ангармонических членов в выражении для потенциальной энергии, записанном через средние смещения пар атомов при температуре T . Обозначим через x смещение атома из его положения равновесия при 0°K ; тогда потенциальную энергию можно представить в виде

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (6.49)$$

где c , g и f — положительные константы. Член с x^3 описывает асимметрию взаимного отталкивания атомов, член с x^4 — сглаживание колебаний при больших амплитудах. Минимум функции (6.49) при $x = 0$ не абсолютный, но при малых колебаниях функция (6.49) хорошо описывает межатомный потенциал типа приведенного на рис. 3.5.

Среднее значение смещения вычислим, используя функцию распределения Больцмана, которая позволяет учесть возможные значения x в соответствии с их термодинамической вероятностью:

$$\langle x \rangle = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-U(x)/\tau} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U(x)/\tau} \right)^{-1}, \quad (6.50)$$

где $\tau \equiv k_B T$. Если смещения таковы, что ангармонические члены в выражении для энергии можно считать малыми по сравнению с $k_B T$, то подинтегральные функции в (6.50) можно разложить в ряд:

$$\begin{aligned} \int dx x e^{-U(x)/\tau} &\approx \int dx e^{-cx^2/\tau} \left(x + \frac{1}{\tau} gx^4 + \frac{1}{\tau} fx^5 \right) = \\ &= \frac{3\pi^{1/2}}{4} \frac{g}{c^{3/2}} \tau^{3/2}, \end{aligned} \quad (6.51)$$

$$\int dx e^{-U(x)/\tau} \approx \int dx e^{-cx^2/\tau} = \left(\frac{\pi\tau}{c} \right)^{1/2}, \quad (6.52)$$

и тогда в классическом случае для $\langle x \rangle$ получим¹⁾:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T. \quad (6.53)$$

¹⁾ Сравните с рассмотрением ангармонического осциллятора в Берклевском курсе физики, том I [14].

Коэффициенты линейного теплового расширения вблизи комнатной температуры *)

Металл	$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	Металл	$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$
Li	45	Fe	11,7
Na	71	Ni	12,5
K	83	Cr	7,5
Cs	97	Mo	5,2
Cu	17,0	Ta	6,6
Ag	18,9	W	4,6
Al	13,9	Ir	6,5
Co	22,5	Pd	11,6
Au	23,6	Pt	8,9
Pb	28,8		

*) См. справочник Пирсона [16]. Данные для области низких температур имеются в работе Андреса [17].

Заметим, что в (6.51) квадратичный член cx^2 у нас оставлен в экспоненте, а разложили мы

$$\exp\left[\frac{1}{\tau}(gx^3 + fx^4)\right] \approx 1 + \frac{1}{\tau}gx^3 + \frac{1}{\tau}fx^4 + \dots$$

Значения коэффициентов линейного теплового расширения $\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$ для ряда металлов приведены в табл. 6.2. Результаты измерений температурной зависимости параметра решетки (и соответственно плотности) для твердого аргона приведены на рис. 6.20.

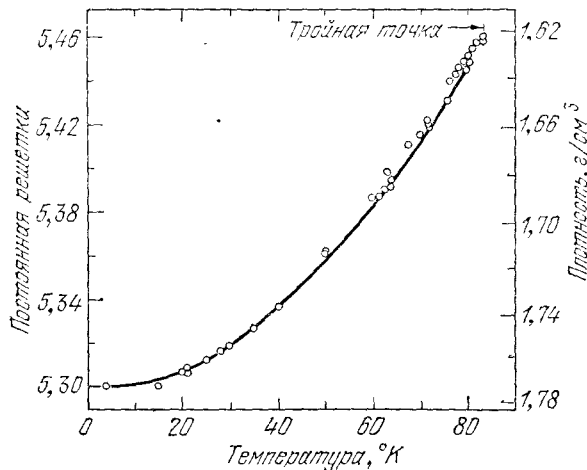


Рис. 6.20. Межатомное расстояние в решетке твердого аргона как функция температуры по данным ряда авторов [15].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Коэффициент теплопроводности твердого тела K легче всего определить, рассматривая стационарный поток тепла Q в длинном стержне, в котором создан градиент температуры dT/dx . Тогда имеет место соотношение

$$Q = K \frac{dT}{dx}, \quad (6.54)$$

где Q — поток тепловой энергии (это энергия, проходящая через поперечное сечение стержня в единицу времени), K — коэффициент теплопроводности.

Вид соотношения (6.54), определяющего теплопроводность, содержит в себе утверждение, что процесс распространения тепловой энергии является случайным процессом. Нельзя считать, что тепловая энергия просто поступает с одного конца стержня и, проследовав вдоль него, доходит до другого конца. Механизм распространения энергии сходен с диффузионным, и энергия на своем пути в образце как бы испытывает многократные столкновения. Если бы энергия распространялась без отклонений прямо через образец, то выражение для теплового потока зависело бы не от градиента температуры, а лишь от разности температур ΔT на концах образца, при любой его длине. Градиент температуры в выражении для теплового потока и для средней длины свободного пробега появляется именно потому, что теплопроводность по своей природе является случайным процессом.

Из кинетической теории газов в известном приближении легко получить для теплопроводности следующее выражение:

$$K = \frac{1}{3} Cvl, \quad (6.55)$$

где C — теплоемкость единицы объема, v — средняя скорость частицы, l — средняя длина свободного пробега между двумя последующими столкновениями. Для описания теплопроводности твердых диэлектриков выражение (6.55) было впервые использовано Дебаем; при этом величина C рассматривалась как теплоемкость фононного газа, v — как средняя скорость распространения фононов, а l — как средняя длина свободного пробега фонона. В табл. 6.3 приведены для примера типичные значения средней длины свободного пробега l фононов в кварце и в каменной соли (NaCl).

Прежде всего приведем вывод формулы (6.55), основанный на элементарной кинетической теории газов. Поток частиц (молекул), движущихся в направлении оси \hat{x} , равен $1/2n\langle |v_x| \rangle$, где n — число молекул в единице объема; при равновесии потоки в прямом и обратном направлениях одинаковы. Угловыми скобками $\langle \dots \rangle$ обозначено среднее значение. Если c — теплоемкость, отнесенная к одной частице, то при движении из области объема с локальной температурой $T + \Delta T$ в область с локальной

Средняя длина свободного пробега фононов

Кристалл	$T, ^\circ\text{C}$	$C,$ Дж/(см ³ ·град)	$K,$ Вт/(см·град)	$l, 10^{-8}$ см
Кварц (параллельно оптической оси)	0	2,00	0,13	40
	-190	0,55	0,50	540
Каменная соль NaCl	0	1,88	0,07	23
	-190	1,00	0,27	100

Значения l вычислены по формуле (6.55), причем для v принято типичное значение скорости звука, равное $5 \cdot 10^5$ см/сек. Полученные таким путем значения l относятся к случаю процессов переброса, определяемых законом сохранения волнового вектора (3.61).

температурой T частица потеряет энергию, равную $c \Delta T$. Разность локальных температур ΔT на концах интервала, равного средней длине свободного пробега, дается выражением:

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l = \frac{dT}{dx} v_x \tau, \quad (6.56)$$

где τ — среднее время между столкновениями.

Для полного потока энергии (создаваемого потоками частиц в обоих направлениях), следовательно, имеем:

$$Q = n \langle v_x^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx} = \frac{1}{3} n \langle v^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (6.57)$$

В случае же фононов, когда скорость v постоянна, (6.57) можно переписать в виде

$$Q = \frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx}, \quad (6.58)$$

где $l \equiv v \tau$, $C \equiv n c$. Итак, выражение (6.55) получено: $K = \frac{1}{3} C v l$.

Тепловое сопротивление решетки. Величина средней длины свободного пробега фононов l определяется в основном двумя процессами: геометрическим рассеянием и рассеянием фононов на фононах. Если силы взаимодействия между атомами чисто гармонические, то никакого механизма фонон-фононных столкновений не существовало бы и средняя длина свободного пробега определялась бы только отражениями фононов от граничных поверхностей кристалла и рассеянием на дефектах решетки (это мы и назвали геометрическим рассеянием). Возможны ситуации, для которых эти эффекты являются доминирующими.

Если же силы взаимодействия ангармонические, например типа (6.48), то между фононами имеется взаимодействие, которое ограничивает возможные значения средней длины свободного пробега. В этом случае точные моды ангармонической системы уже непохожи на обычные фононы. Прежде всего мы рассмотрим тепловое сопротивление, обусловленное взаимодействиями в решетке.

Построение теории, объясняющей влияние ангармонической связи на тепловое сопротивление, является сложной проблемой. Приближенное решение было дано Дебасом [18]; позднее Пайерлс [19] рассмотрел эту задачу весьма детально¹⁾. Было показано, что величина l при высоких температурах пропорциональна $1/T$, что согласуется с результатами многих экспериментов. Это можно объяснить, исходя из следующей картины. Некоторое число фононов взаимодействует с данным фононом; при высоких температурах полное число возбужденных фононов, согласно (6.9), пропорционально T . Частота столкновений данного фонона должна быть пропорциональна числу фононов, с которыми он может столкнуться, следовательно $l \sim 1/T$.

Чтобы теплопроводность могла вообще осуществиться, в кристалле должен существовать механизм, который обеспечивал бы установление локального теплового равновесия в распределении фононов. Без такого механизма нельзя говорить о тепловом равновесии фононов при температуре T_2 на одном конце кристалла и тепловом равновесии при температуре T_1 на противоположном конце. Для осуществления теплопроводности недостаточно иметь лишь механизм ограничения средней длины свободного пробега, нужен еще механизм установления истинно равновесного распределения фононов.

Столкновения фононов со статическими дефектами или границами кристалла сами по себе еще не обеспечивают установления теплового равновесия, поскольку такие столкновения не изменяют энергии отдельных фононов: частота ω_2 рассеянного фонона равна частоте ω_1 падающего (исходного).

Заметим также, что трехфононные процессы, когда при столкновении волновой вектор сохраняется, т. е.

$$K_1 + K_2 = K_3, \quad (6.59)$$

не приводят к установлению равновесия, но причина этого довольно тонкая: при таких столкновениях полный импульс фононного газа не изменяется. Равновесное распределение фононов при температуре T совместимо с перемещением кристалла,

¹⁾ См. также работы Херринга [20], Каллауэя [21], Неттлтона [22] и обзоры в списке литературы к данной главе. В [21, 22] было установлено, что на рассматриваемый эффект влияют одновременно и решетка, и рассеяние на примесях; см. также работы Холланда [23] и Эрдеша [24].

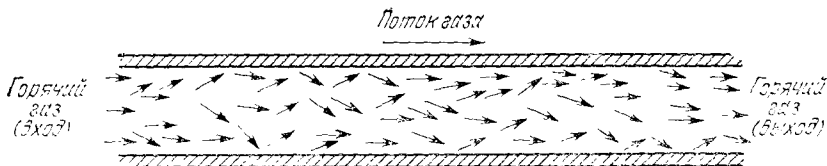


Рис. 6.21а. Схема потока молекул газа в длинной открытой трубе (трение у стенок отсутствует). Упругие столкновения молекул газа между собой не изменяют полного импульса и энергии потока газа, поскольку при каждом столкновении скорость центра масс сталкивающихся частиц и их полная энергия остаются неизменными. Поэтому энергия распространяется от левого конца трубы к правому не за счет градиента температуры. Следовательно, тепловое сопротивление равно нулю и теплопроводность бесконечно велика.

но при этом трехфононные столкновения типа (6.59) не испытывают возмущений¹⁾. При таких столкновениях полный импульс системы фононов

$$J = \sum_K \hbar K n_K \quad (6.60)$$

сохраняется, поскольку при столкновениях изменение J обусловлено полной суммой $K_3 - K_2 - K_1 = 0$. Здесь n_K есть число фононов с волновым вектором K . Для распределения с $J \neq 0$ столкновения типа (6.59) не способны к установлению полного теплового равновесия, так как они оставляют J неизменным. Если мы создадим в стержне распределение «горячих» фононов с $J \neq 0$, то это распределение будет распространяться вдоль стержня при неизменном J . Следовательно, никакого теплового сопротивления не возникает.

Проблему можно иллюстрировать схемами на рис. 6.21а—6.21г, где столкновения между фононами в кристалле имитируются столкновениями молекул газа в длинной прямой трубе с абсолютно гладкими стенками (нет трения).

Процессы переброса. Пайерлс показал, что для теплопроводности существенны трехфононные процессы не типа (6.59), т. е. $K_1 + K_2 = K_3$, а типа

$$K_1 + K_2 = K_3 + G, \quad (6.61)$$

где G — вектор обратной решетки (рис. 6.22). Напомним, что вектор G может появляться во всех законах сохранения импульса, относящихся к кристаллической решетке. В главах 2 и 5 мы уже встречались с такими процессами взаимодействия волн в кристаллах, при которых полное изменение волнового вектора не обязательно равно нулю, а может оказаться равным вектору

¹⁾ См. книгу Пайерлса [25]. Тот же результат справедлив для процессов столкновений с участием любого числа фононов.

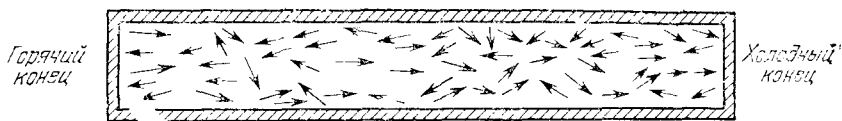


Рис. 6.21б. Схема, иллюстрирующая обычное определение теплопроводности газа в случае, когда перенос массы отсутствует. Здесь оба конца трубы закрыты; молекулы не покидают трубу и не появляются там извне. При наличии градиента температуры сталкивающиеся частицы, центр масс которых имеет скорость выше средней, будут проявлять тенденцию перемещаться к правому концу трубы, а имеющие скорость центра масс ниже средней — к левому. Небольшой градиент концентраций (большой справа) будет способствовать тому, чтобы суммарный перенос массы уменьшился до нуля, создавая в то же время результирующий перенос энергии от горячего конца к холодному.



Рис. 6.21в. В длинном кристалле можно создавать фононы главным образом на одном из концов, как если бы мы «освещали», например, левый конец «фононной лампой». От этого конца в кристалле к правому его концу потечет поток фононов. Если в кристалле происходит только обычные (нормальные) процессы рассеяния (N -процессы), при которых $K_1 + K_2 = K_3$, то поток фононов сохранит при столкновениях неизменный полный импульс и часть фононов пройдет через кристалл на всю длину. Большую часть энергии фононов, приходящих к правому концу, можно, в принципе, преобразовать в излучение, создавая тем самым «сток» для потока фононов. Так же как и в случае (а), тепловое сопротивление равно нулю.

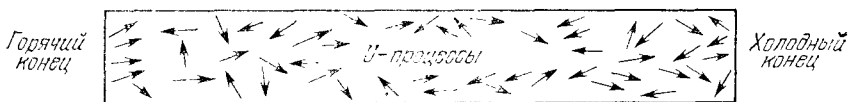


Рис. 6.21г. В случае, когда при рассеянии имеют место процессы переброса (U -процессы), при которых $K_1 + K_2 = K_3 + G$ (см. рис. 6.22, б), в каждом акте рассеяния импульс фононов может сильно измениться. Первичный поток фононов при движении вправо будет быстро распался. Концы кристалла могут служить как источниками, так и стоками. Результирующий перенос энергии при наличии градиента температуры будет иметь место аналогично случаю (б).

обратной решетки. Такие процессы всегда возможны в периодических решетках, тогда как в модели твердого тела как непрерывной среды вектор G всегда равен нулю.

Процессы или столкновения, в которых $G \neq 0$, называются процессами переброса. В литературе на английском языке их называют umklapp processes. Термин происходит от немецкого слова Umklapp — переброс, хотя в английском языке есть

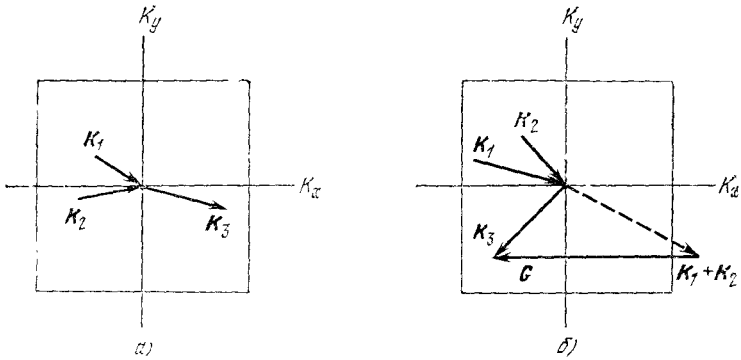


Рис. 6.22. а) Схема нормального процесса рассеяния (N -процесса), при котором $K_1 + K_2 = K_3$, и б) схема процесса переброса, при котором $K_1 + K_2 = K_3 + G$. Для простоты взят случай двумерной прямоугольной решетки в K -пространстве. Квадрат изображает первую зону Бриллюэна в K -пространстве фононов. Точки внутри этой зоны отвечают всем возможным независимым волновым векторам фононов. Волновые векторы, направленные в вектору зоны, описывают фононы, поглощаемые при столкновении; волновые векторы, направленные из центра зоны, описывают фононы, испускаемые при столкновении. Видно, что в случае б) в процессах переброса направление x -компоненты фононного потока обращается. Вектор обратной решетки G , показанный на схеме б), имеет длину $2\pi/a$, где a — расстояние между соседними атомами кристаллической решетки (постоянная решетки); вектор G параллелен оси K_x . Для обоих типов процессов рассеяния (N - и U -процессов) энергия сохраняется, и поэтому $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

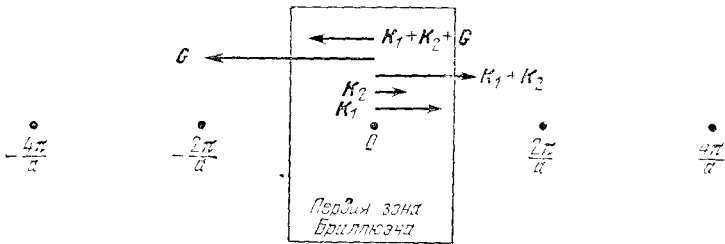


Рис. 6.23. Точки обратной решетки в случае монотонного одномерного кристалла (линейной цепочки) с постоянной решетки a . Показан типичный процесс переброса: фонон с волновым вектором K_1 сталкивается с фононом, имеющим волновой вектор K_2 . Векторная сумма $K_1 + K_2$ есть вектор, оканчивающийся в обратной решетке вне первой зоны Бриллюэна; однако в силу (5.24) такой вектор всегда эквивалентен вектору $K_1 + K_2 + G$, лежащему внутри первой зоны (здесь G — какой-либо подходящий вектор обратной решетки). В случае, изображенном на схеме, $G = -2\pi/a$. Для явления теплопроводности имеется различие между процессами, в которых $K_1 + K_2$ лежит внутри первой зоны Бриллюэна, и процессами, в которых $K_1 + K_2$ лежит вне ее и нужно добавлять подходящий вектор G , чтобы результирующий волновой вектор лежал внутри первой зоны.

него подходящий перевод: *flipping over*. Понятие «процесса переброса» относится к ситуациям (таким, как описываемая схемой рис. 6.22, б), когда столкновение двух фононов, которые оба имеют положительные относительно оси K_x волновые векторы, может в результате переброса дать после столкновения фонон с отрицательным волновым вектором (относительно оси K_x). Процессы переброса называют иногда также *U-процессами*. Столкновения, в которых $G = 0$, называют *нормальными процессами* (normal processes); их иногда называют также *N-процессами*.

Типичный случай процесса переброса иллюстрируется схемой на рис. 6.23 для случая линейной цепочки (одномерной решетки).

При высоких температурах ($T > 0$) возбуждаются все фононы, поскольку $k_B T > \hbar \omega_{\max}$. Существенную долю в процессах столкновения фононов будут тогда составлять *U-процессы* с относительно большими изменениями импульса при столкновении. Мы можем оценить тепловое сопротивление, не учитывая различий между *U-* и *N-процессами*. Исходя из приведенных выше соображений относительно нелинейных эффектов, можно ожидать, что при высоких температурах тепловое сопротивление решетки окажется пропорциональным температуре T .

Энергии фононов с такими волновыми векторами K_1 и K_2 , которые отвечают процессам переброса, окажутся порядка $k_B \theta/2$, потому что у фононов 1 и 2 величины волновых векторов должны быть порядка $G/2$ для того, чтобы оказалось возможным столкновение типа (6.61). (Если оба фонона имеют малые K и, следовательно, низкие энергии, то не существует никакого способа получить в результате их столкновения величину волнового вектора, сравнимую с $G/2$. В процессах переброса энергия должна сохраняться, так же как и в нормальных процессах.)

При низких температурах можно ожидать, что число фононов достаточно большой энергии порядка $k_B \theta/2$, требующейся для осуществления таких процессов, определяется грубо приближенно фактором Больцмана $\exp(-\theta/2T)$. Экспоненциальная зависимость такого типа находится в хорошем согласии с опытом. В итоге мы приходим к заключению, что средняя длина свободного пробега фононов, фигурирующая в (6.55), относится именно к столкновениям между фононами типа процессов переброса, а не ко всем столкновениям между фононами.

Дефекты решетки. В ограничении величины среднего свободного пробега могут играть важную роль геометрические эффекты. Из них следует рассмотреть рассеяние на граничных поверхностях кристалла, учесть распределение в решетке одинаковых атомов разных масс (изотопов) (т. е. распространенность изотопов в природных химических элементах), примесью, чем матрица, химической природы, нарушения идеальной

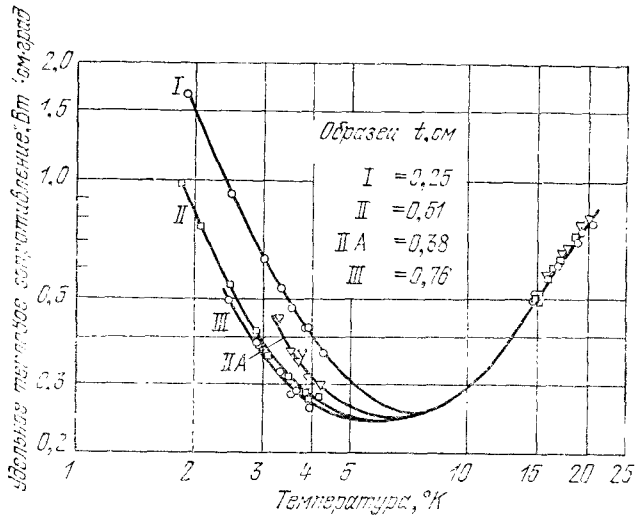


Рис. 6.24. Температурная зависимость теплового сопротивления кристаллов хлорида калия (КСl) разной толщины, установленная в измерениях Бирмаса и де Хааса [26]. Ниже 5°K тепловое сопротивление зависит от толщины кристалла t , поскольку средняя длина свободного пробега фононов определяется размерами кристалла. Возрастание теплового сопротивления при низких температурах вызвано уменьшением теплоемкости решетки. Увеличение теплового сопротивления выше 10°K вызвано экспоненциальным возрастанием числа процессов переброса.

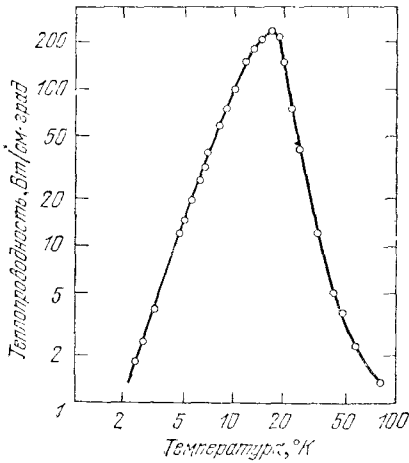


Рис. 6.25. Теплопроводность кристаллов фторида натрия (NaF) высокой чистоты как функция температуры [27]. Этот кристалл использовался в исследованиях распространения тепловых импульсов и второго звука. (Распространение второго звука в кристаллах рассмотрено в книге автора [28])

структуры реальной кристаллической решетки и аморфные структуры.

Когда при низких температурах средняя длина свободного пробега l становится сравнимой с толщиной изучаемого образца t , то значения l становятся зависимыми от толщины t и теплопроводность становится функцией размеров образца. Этот эффект был открыт де Хаасом и Бирмасом [26] (см. также работу Бермана [29]), а его объяснение было предложено Пайерлсом и развито Казмиром [30] (см. также работу Макинсона [31]). Результаты измерений на кристаллах хлорида калия приведены на рис. 6.24. Прекращение уменьшения теплопроводности чистых кристаллов при низких температурах вызвано размерными эффектами. При низких температурах процессы переброса становятся незначительными с точки зрения их влияния на уменьшение теплопроводности, а размерные эффекты — доминирующими, как можно видеть также из рис. 6.25. Тогда следует ожидать, что средняя длина свободного пробега фононов станет постоянной и по порядку величины сравнимой с диаметром образца D ; для коэффициента теплопроводности можно записать:

$$K \approx CvD. \quad (6.62)$$

В правой части (6.62) лишь один множитель зависит от температуры — это теплоемкость C ; при низких температурах эта зависимость кубическая, т. е. $C \sim T^3$. Размерные эффекты проявляются во всех тех случаях, когда средняя длина свободного пробега фононов становится сравнимой с диаметром образца.

В кристалле, идеально во всех отношениях за исключением того, что составляющие его атомы для каждого химического элемента имеют разброс по массам (изотопное распределение), часто имеет место важный механизм фононного рассеяния, связанный именно с этим обстоятельством. (Случайное распределение изотопов фактически нарушает идеальную периодичность решетки и, очевидно, картину упругих волн.) В некоторых веществах рассеяние фононов, связанное с изотопным распределением, сравнимо с рассеянием фононов на фононах при комнатных температурах (см. книгу Займана [32]). Результаты для германия приведены на рис. 6.26.

В стеклах при понижении температуры теплопроводность уменьшается (см. рис. 6.27) даже при комнатных температурах. Сами значения коэффициента теплопроводности при комнатных температурах у кристаллов выше, чем у стекол. Средний свободный пробег в кварцевом стекле при комнатной температуре равен 8 Å, т. е. по порядку величины сравним с размерами тетраэдра двуокиси кремния (7 Å). Стекла, такие как плавленый кварц, имеют неупорядоченную атомную структуру, но непрерывающуюся сеть кремний-кислородных связей, как показано на рис. 6.28, б (см. работы Захарназена [34], Уоррена [35],

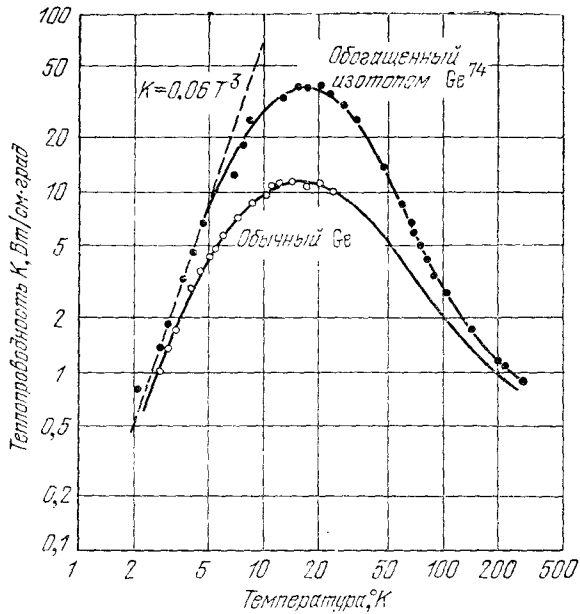


Рис. 6.26 Влияние изотопного состава на температурный ход теплопроводности (изотопный эффект) в кристаллах германия [33]. Видно, что величина максимума увеличивается более чем втрое. Изотопный состав образца обычного германия: 20% Ge^{70} , 27% Ge^{72} , 8% Ge^{73} , 37% Ge^{74} , 8% Ge^{76} ; обогащенный изотопом Ge^{74} образец содержит 96% Ge^{74} . Ниже 5°K в случае обогащенного образца для коэффициента теплопроводности имеем $K = 0,060T^3$, что согласуется с предложенной Казимиром [30] теорией теплового сопротивления, вызванного рассеянием на границах кристалла. Данные по теплопроводности приводят для случая рассеяния на границах к средней длине свободного пробега 1,80 мм, тогда как расчет из площади поперечного сечения дает 1,57 мм.

Кондона [36]). Эффективные размеры кристаллигов в таком веществе того же порядка, что и отдельные тетраэдры. Можно ожидать, что в этом случае (за исключением области низких температур, где длины волн фононов столь велики, что структуру можно игнорировать и считать твердое тело однородным) длина свободного пробега фононов будет постоянной, ограниченной лишь размерами кристаллитов, и уменьшение коэффициента теплопроводности при понижении температуры можно приписать лишь уменьшению теплоемкости.

Диэлектрические кристаллы могут обладать столь же высокой теплопроводностью, что и металлы. Синтетический сапфир (Al_2O_3) имеет одно из самых высоких значений теплопроводности, а именно около 200 Вт/см·град при 30°K. У стекол теплопроводность понижается до $5 \cdot 10^{-4}$ Вт/см·град при 2°K; Берман [37] предположил, что теплопроводность микрокристаллического

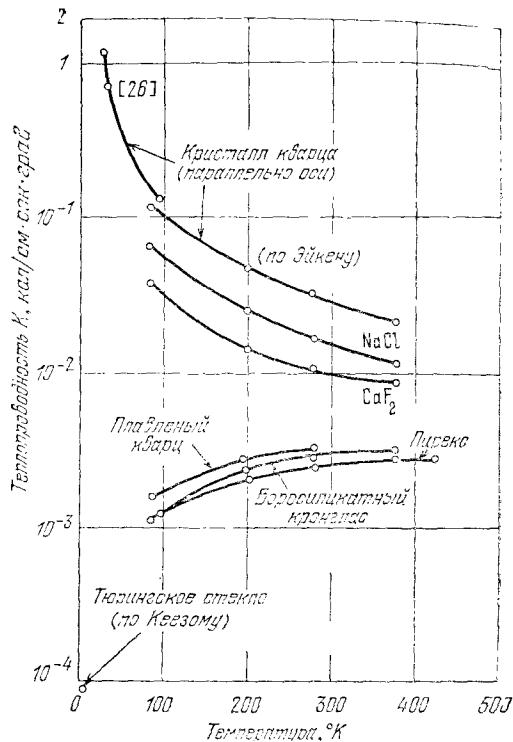


Рис. 6.27. Температурная зависимость теплопроводности некоторых кристаллов и стекла.

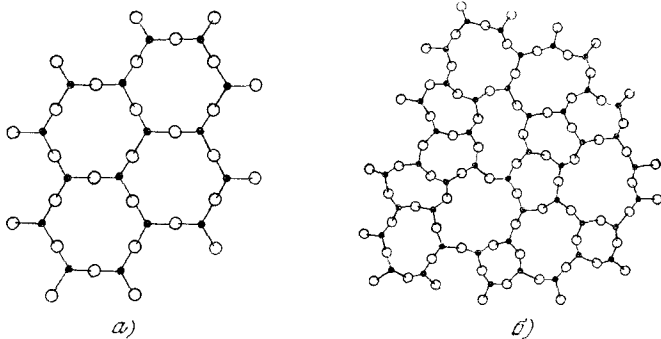


Рис. 6.28. Двумерная схема, иллюстрирующая различие между кристаллом и стеклом (предложена Захариазеном): а — регулярно повторяющаяся структура атомов в кристалле, б — хаотическое расположение атомов в стекле. Материал — кварц, линии показывают направления связей; черные кружки — атомы кислорода.

графита при 1°К может достигать 10^{-5} Вт/см·град. Максимум теплопроводности сапфира (при $\approx 40^\circ\text{К}$) оказывается выше максимума для меди, равного 50 Вт/см·град (при $\approx 20^\circ\text{К}$) [38]. Однако металлический галлий при 1,8°К имеет теплопроводность 845 Вт/см·град [39]. Максимальная теплопроводность NaF (измеренная в опытах, результаты которых приведены на рис. 6.25) равна 240 Вт/см·град.

Электронный вклад в теплопроводность металлов рассмотрен в следующей гл. 7.

РЕЗЮМЕ

Теорию Дебая можно изложить иным путем¹⁾, используя представление о стоячих волнах в образце в виде куба со стороной L , а в качестве граничных условий ввода требование отсутствия смещений на всех гранях. В изотропном случае волновое уравнение имеет вид

$$\nabla^2 u = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}; \quad v - \text{скорость звука.}$$

Решение для смещений u берется в форме

$$u = A e^{-i\omega t} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L},$$

где A — постоянная, а частота ω удовлетворяет соотношению

$$\omega^2 = \left(\frac{v\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \left(\frac{v\pi}{L} \right)^2 n^2.$$

Здесь n_x, n_y, n_z — тройки положительных целых чисел. Максимальное значение n определяется условием

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 = N,$$

где слева стоит объем положительного октанта сферы в пространстве n_x, n_y, n_z . Полное число мод какого-либо одного типа поляризации равно N — числу атомов.

Для тепловой энергии фононов (полагая $\tau \equiv k_B T$) имеем:

$$E = \sum_{n_x n_y n_z} \frac{\hbar \omega_n}{e^{\hbar \omega_n / \tau} - 1} = \frac{3}{8} \cdot 4\pi \int_0^{n_{\max}} n^2 dn \frac{\hbar \omega_n}{e^{\hbar \omega_n / \tau} - 1}.$$

¹⁾ Здесь мы следуем изложению, использованному в главах 10 и 16 книги автора [1].

Вводя обозначения $\omega_n = v\pi n/L$ и $x = (\pi v \hbar / L \tau) n$, запишем:

$$E = \frac{3\pi}{2} \tau^4 \left(\frac{L}{\hbar \pi v} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

где

$$x_{\max} = \frac{\pi v \hbar}{L k_B T} n_{\max} = \frac{\hbar v}{k_B T} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \frac{\theta}{T}.$$

Другие основные вопросы настоящей главы могут быть резюмированы в следующем перечне:

а) $\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\omega}}{v_g}; \quad v_g = |\nabla_K \omega|.$

б) Сингулярности ван Хова.

в) Эффекты ангармонических взаимодействий в кристаллах.

г) Теплопроводность $K = 1/3 C v l$.

д) Роль столкновений, приводящих к процессам переброса, в явлениях теплопроводности.

ЗАДАЧИ

6.1. Теплоемкость одномерной решетки (линейной цепочки). Показать, что в дебаевском приближении теплоемкость одномерной решетки из одинаковых атомов пропорциональна T/θ при низких температурах ($T \ll \theta$). Здесь θ — эффективная дебаевская температура одномерной решетки, определяемая соотношением $\theta = \hbar \omega_{\max}/k_B = \hbar \pi v_0/k_B a$, где k_B — постоянная Больцмана, a — межатомное расстояние.

6.2. Энергия и функция распределения. Показать, что выражение для средней энергии системы можно представить в следующем виде:

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT},$$

где Z — интеграл состояний, который для классической одномерной системы по определению равен

$$Z = \iint \exp[-E(p, x)/k_B T] dp dx;$$

здесь p — импульс.

6.3. Теплоемкость ангармонического осциллятора. Исходя из выражения для ангармонического потенциала $U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$, показать, что теплоемкость классического ангармонического осциллятора описывается приближенным выражением

$$C \approx k_B \left[1 + \left(\frac{3f}{2c^2} + \frac{15g^2}{8c^3} \right) k_B T \right].$$

Указание: Использовать приближенное соотношение $\ln(1 + \delta) \approx \delta - 1/2\delta^2$ для $\delta \ll 1$. Расчет упрощается, если воспользоваться интегралом состояний (см. задачу 6.2). Предполагается, что колебания осциллятора относительно точки $x = 0$ малы и поэтому член sx^2 в выражении для потенциала является доминирующим. Удобно член $-sx^2/\tau$ оставить в экспоненте, а экспоненту с другими степенями разложить в ряд. Если окажется необходимым, сохранить в разложениях члены порядка g^3 . Здесь $\tau = k_B T$.

6.4. Трехфононное взаимодействие. Рассмотрим кристалл, для которого $\omega_L = v_L K$, $\omega_T = v_T K$, где v_L, v_T не зависят от K . Индексы L, T относятся, соответственно, к продольным и поперечным волнам. Для случая $v_L > v_T$ показать, что нормальный трехфононный процесс $T + L \leftrightarrow T$ не удовлетворяет ни закону сохранения энергии, ни закону сохранения волнового вектора.