

причем теперь $u_1, u_2, u_3 \ll U_4^1$). В пренебрежении взаимодействием между цепями законы (68,8) сводятся к

$$\omega_{1,2}^2 = \gamma^2 k_2^4, \quad \omega_3^2 = U_4^2 k_2^2;$$

ветвь ω_3 отвечает продольным колебаниям атомов в цепях, а ветви ω_1 и ω_2 — волнам изгиба цепей, рассматриваемых как упругие нити. Полагая $u_1 \sim u_2 \sim u_3$ и снова вводя малый параметр $\eta \sim u/U$ и дебаевскую температуру $\Theta \sim \hbar U/a$, можно получить следующие предельные законы температурной зависимости теплоемкости:

$$\begin{aligned} C &\sim T^{1/2} \text{ при } \eta\Theta \ll T \ll \Theta, \\ C &\sim T^{5/2} \text{ при } \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta, \\ C &\sim T^3 \text{ при } T \ll \eta^2\Theta. \end{aligned} \quad (68,9)$$

§ 69. Колебания кристаллической решетки

В предыдущих параграфах мы рассматривали тепловое движение атомов твердого тела как совокупность нормальных малых колебаний кристаллической решетки. Изучим теперь более подробно механические свойства этих колебаний.

В каждой элементарной ячейке кристалла находится, вообще говоря, по нескольку атомов. Поэтому каждый атом надо определять заданием элементарной ячейки, в которой он находится, и номером атома в ячейке. Положение элементарной ячейки можно задать радиус-вектором \mathbf{r}_n какой-либо определенной ее вершины; этот радиус-вектор пробегает значения

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (69,1)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, а $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — основные периоды решетки (длины ребер элементарной ячейки).

Обозначим смещения атомов при колебаниях посредством \mathbf{u}_s , где индекс s указывает номер атома в ячейке ($s = 1, 2, \dots, \nu$; ν — число атомов в ячейке). Функция Лагранжа кристаллической решетки, как механической системы частиц, совершающих малые колебания вокруг своих положений равновесия (узлов решетки), имеет вид

$$L = \frac{1}{2} \sum_{ns} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{nn}' \\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{si}(\mathbf{n}) u_{s'k}(\mathbf{n}'), \quad (69,2)$$

¹⁾ Здесь снова предположена, для определенности, гексагональная симметрия — на этот раз вокруг направления цепей. Скорости u_1, \dots, U_4 выражаются через модули упругости теми же формулами, которые были приведены в примечании на стр. 227, но теперь модули $\lambda_{xxxx}, \lambda_{xyxy}, \lambda_{xzxz}$ малы по сравнению λ_{zzzz} .

где «вектор» $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$; m_s — массы атомов, а i, k — векторные индексы, пробегающие значения x, y, z (причем по дважды повторяющимся индексам, как обычно, подразумевается суммирование). Коэффициенты Λ зависят только от разностей $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$, поскольку силы взаимодействия атомов могут зависеть лишь от относительного положения ячеек решетки, но не от их абсолютного положения в пространстве. Эти коэффициенты обладают свойством симметрии

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{n}), \quad (69,3)$$

очевидным из вида функции (69,2).

Из функции Лагранжа (69,2) следуют уравнения движения

$$m_s \ddot{u}_{si} = - \sum_{\mathbf{n}'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{s'k}(\mathbf{n}'). \quad (69,4)$$

Отметим, что коэффициенты Λ связаны друг с другом определенными соотношениями, выражающими тот факт, что при параллельном смещении или при повороте решетки как целого не возникает никаких действующих на атомы сил. При параллельном смещении все $\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \text{const}$, и поэтому должно быть

$$\sum_{\mathbf{n}'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = 0. \quad (69,5)$$

Связей, следующих из инвариантности относительно поворотов, не станем здесь выписывать.

Будем искать решения уравнений (69,4) в виде монохроматической плоской волны

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \mathbf{e}_s(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n} - \omega t)]. \quad (69,6)$$

Амплитуда (комплексная) \mathbf{e}_s зависит только от индекса s , т. е. различна лишь для разных атомов в одной и той же ячейке, но не для эквивалентных атомов в различных ячейках. Векторы \mathbf{e}_s определяют как величину амплитуды колебаний, так и направление их *поляризации*.

Подставив (69,6) в (69,4), получим

$$\omega^2 m_s e_{si} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') e_{s'k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{n}'}).$$

Разделив обе части равенства на $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n})$ и заменив суммирование по \mathbf{n}' суммированием по $\mathbf{n}' - \mathbf{n}$, находим

$$\sum_{\mathbf{n}'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) e_{s'k} - \omega^2 m_s e_{si} = 0, \quad (69,7)$$

где введено обозначение

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}). \quad (69,8)$$

Система (69,7) линейных однородных алгебраических уравнений для амплитуд имеет отличные от нуля решения при выполнении условия совместности

$$\det |\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) - \omega^2 m_s \delta_{ik} \delta_{ss'}| = 0. \quad (69,9)$$

Поскольку индексы i, k пробегает по 3, а индексы s, s' — по ν значений, то порядок определителя равен 3ν , так что (69,9) есть алгебраическое уравнение степени 3ν относительно ω^2 .

Каждое из 3ν решений этого уравнения определяет частоту ω как функцию волнового вектора \mathbf{k} ; об этой зависимости говорят как о законе дисперсии волн, а определяющее эту зависимость уравнение (69,9) называют дисперсионным уравнением. Таким образом, для каждого заданного значения волнового вектора частота может иметь в общем случае 3ν различных значений. Можно сказать, что частота есть многозначная функция волнового вектора, обладающая 3ν ветвями: $\omega = \omega_\alpha(\mathbf{k})$, где индекс α нумерует ветви функции.

Из определения (69,8) и равенств (69,3) следует, что

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{k}) = [\Lambda_{ki}^{s's}(\mathbf{k})]^*. \quad (69,10)$$

Другими словами, величины $\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$ составляют эрмитову матрицу, а задача о решении уравнений (69,7) есть с математической точки зрения задача об определении собственных значений и соответствующих им собственных «векторов» такой матрицы. Согласно известным свойствам эрмитовых матриц собственные векторы, отвечающие различным собственным значениям, взаимно ортогональны. Это значит в данном случае, что

$$\sum_{s=1}^{\nu} m_s \mathbf{u}_s^{(\alpha)} \mathbf{u}_s^{(\alpha')*} = 0 \quad \text{при} \quad \alpha \neq \alpha', \quad (69,11)$$

где индекс (α) у вектора смещения указывает ветвь спектра колебаний, к которой он относится¹⁾. Равенства (69,11) выражают собой свойство ортогональности поляризаций в различных ветвях спектра.

В силу симметрии механических уравнений движения по отношению к изменению знака времени, если возможно распространение некоторой волны (69,6), то возможно распространение такой же волны и в противоположном направлении. Но такое

¹⁾ Появление «весового» множителя m_s в соотношениях (69,11) связано с тем, что ω_α^2 являются собственными значениями не самой матрицы $\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$, а матрицы $\Lambda_{ik}^{ss'}/\sqrt{m_s m_{s'}}$, причем соответствующими собственными «векторами» являются $\sqrt{m_s} \mathbf{u}_s^{(\alpha)}$.

изменение направления эквивалентно изменению знака \mathbf{k} . Следовательно, функция $\omega(\mathbf{k})$ должна быть четной:

$$\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}). \quad (69, 12)$$

Волновой вектор колебаний решетки обладает следующим важным свойством. Вектор \mathbf{k} входит в выражение (69,6) только через экспоненциальный множитель $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$. Но этот множитель вообще не меняется при замене

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3, \quad (69, 13)$$

где \mathbf{b} — любой вектор обратной решетки ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — ее основные периоды; p_1, p_2, p_3 — целые числа)¹⁾. Другими словами, волновой вектор колебаний решетки физически неоднозначен: значения \mathbf{k} , отличающиеся на \mathbf{b} физически эквивалентны. Функция $\omega(\mathbf{k})$ периодична в обратной решетке:

$$\omega(\mathbf{k} + \mathbf{b}) = \omega(\mathbf{k}),$$

и поэтому в каждой ее ветви достаточно рассматривать значения вектора \mathbf{k} , лежащие в некотором определенном конечном интервале — в одной ячейке обратной решетки. Если выбрать оси координат (в общем случае косоугольные) по трем основным периодам обратной решетки, то можно, например ограничиться областью

$$-\frac{1}{2}b_i < k_i \leq \frac{1}{2}b_i. \quad (69, 14)$$

Когда \mathbf{k} пробегает значения в этом интервале, частота $\omega(\mathbf{k})$ в каждой ветви спектра пробегает значения, заполняющие некоторую полосу (или, как говорят, *зону*) конечной ширины. Различные зоны могут, конечно, частично перекрываться между собой.

В геометрических терминах функциональная зависимость $\omega = \omega(\mathbf{k})$ изображается четырехмерной гиперповерхностью, различные листы которой отвечают различным ветвям функции. Эти листы могут оказаться не полностью разделенными, т. е. могут пересекаться. Возможные типы таких пересечений существенно зависят от конкретной симметрии кристаллической решетки. Исследование этого вопроса требует применения методов теории групп, как это будет изложено ниже, в § 136.

Среди $3v$ ветвей спектра колебаний должны быть такие, которые при больших (по сравнению с постоянной решетки) длинах волн соответствуют обычным упругим (т. е. звуковым) волнам в кристалле. Как известно из теории упругости (см. VII, § 23), в кристалле, рассматриваемом как сплошная среда, могут распространяться волны трех типов с различными законами дисперсии, причем для всех трех типов ω есть однородная функция

¹⁾ Здесь используются понятия, подробно рассматриваемые ниже, в § 133.

первого порядка от компонент вектора \mathbf{k} , обращающаяся в нуль при $\mathbf{k}=0$. Следовательно, среди 3ν ветвей функции $\omega(\mathbf{k})$ должны существовать три, в которых при малых \mathbf{k} закон дисперсии имеет вид

$$\omega = kf \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right). \quad (69,15)$$

Эти три типа волн называются *акустическими*; они характеризуются тем, что (при малых \mathbf{k}) решетка колеблется в целом как сплошная среда. В пределе $\mathbf{k} \rightarrow 0$ эти колебания переходят в простое параллельное смещение всей решетки.

В сложных решетках, содержащих более одного атома в ячейке, существует еще $3(\nu-1)$ типа волн. В этих ветвях спектра частота не обращается в нуль при $\mathbf{k}=0$, а стремится при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ к постоянному пределу. Эти колебания решетки называют *оптическими*. В этом случае атомы в каждой элементарной ячейке движутся друг относительно друга, причем в предельном случае $\mathbf{k}=0$ центр тяжести ячейки остается в покое¹⁾.

Не все 3ν предельные частоты оптических колебаний (частоты при $\mathbf{k}=0$) должны непременно быть различными. При определенных свойствах симметрии кристалла предельные частоты некоторых из оптических ветвей спектра могут совпадать или, как говорят, быть *вырожденными* (см. об этом § 136).

Функция $\omega(\mathbf{k})$ с невырожденной предельной частотой может быть разложена вблизи $\mathbf{k}=0$ в ряд по степеням компонент вектора \mathbf{k} . В силу четности функции $\omega(\mathbf{k})$ такое разложение может содержать только четные степени k_i , так что его первые члены имеют вид

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2} \gamma_{ik} k_i k_k, \quad (69,16)$$

где ω_0 — предельная частота, γ_{ik} — постоянные величины.

Если же предельные частоты нескольких ветвей совпадают, то функции $\omega(\mathbf{k})$ в этих ветвях вообще не могут быть разложены по степеням \mathbf{k} , поскольку точка $\mathbf{k}=0$ является для них особой (точкой ветвления). Можно лишь утверждать, что вблизи $\mathbf{k}=0$ разность $\omega - \omega_0$ будет (в зависимости от симметрии кристалла) однородной функцией компонент \mathbf{k} либо первого, либо второго порядка.

¹⁾ Последнее обстоятельство формальным образом можно усмотреть непосредственно из уравнений движения (69,7—8). При $\mathbf{k}=0$ они принимают вид

$$\sum_{ns'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) e_{s'k} = m_s \omega^2 e_{si}.$$

Просуммировав обе стороны по s , в силу (69,5) получим слева нуль; поэтому для совместности уравнений при $\mathbf{k}=0$ должно быть и $\sum_s m_s e_s = 0$.

По поводу всего изложенного напомним лишний раз, что речь идет о так называемом *гармоническом* приближении, в котором учитываются лишь квадратичные по смещениям атомов члены в потенциальной энергии. Только в этом приближении различные монохроматические волны (69,6) не взаимодействуют друг с другом, а свободно распространяются по решетке. При учете же следующих, *ангармонических* членов появляются различного рода процессы распада и рассеяния этих волн друг на друге. Взаимодействие может приводить также и к образованию «связанных состояний» волн (фононов—см. ниже),—новых ветвей спектра, отсутствующих в гармоническом приближении.

Кроме того, предполагается, что решетка обладает идеальной периодичностью. Надо иметь в виду, что идеальная периодичность в некоторой степени нарушается (даже без учета возможных «примесей» и других дефектов решетки), если в кристалле имеются атомы различных изотопов, распределенные беспорядочным образом. Это нарушение, однако, сравнительно невелико, если относительная разность атомных весов изотопов мала или если одного изотопа имеется значительно больше остальных. В этих случаях изложенная картина в первом приближении остается в силе, а в следующих приближениях возникают различного рода процессы рассеяния волн на неоднородностях решетки¹⁾.

§ 70. Плотность числа колебаний

Число колебаний, приходящихся на интервал $d^3k \equiv dk_x dk_y dk_z$ значений компонент волнового вектора, будучи отнесено к единице объема кристалла, равно $d^3k/(2\pi)^3$. Характеристикой спектра колебаний конкретной решетки является функция распределения колебаний по частотам $g(\omega)$, определяющая число $g(\omega)d\omega$ колебаний, частоты которых лежат в заданном интервале между ω и $\omega + d\omega$. Это число, разумеется, различно для разных ветвей спектра, но для упрощения обозначений соответствующий индекс α у функций $\omega(\mathbf{k})$ и $g(\omega)$ в этом параграфе мы не будем выписывать.

Число $g(\omega)d\omega$ дается (деленным на $(2\pi)^3$) объемом \mathbf{k} -пространства, заключенным между двумя бесконечно близкими изочастотными поверхностями (поверхностями постоянной частоты) $\omega(\mathbf{k}) = \text{const}$. В каждой точке \mathbf{k} -пространства градиент функции $\omega(\mathbf{k})$ направлен по нормали к проходящей через эту точку изочастотной поверхности. Поэтому из выражения $d\omega = d\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})$ ясно, что расстояние между двумя бесконечно близкими такими

¹⁾ Наличие дефектов решетки приводит также и к некоторым изменениям в спектре ее колебаний—появлению новых частот (отвечающих «локальным» колебаниям вблизи дефектов). Исследование этих вопросов—см. *И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, Динамика кристаллической решетки с дефектами, Reports on Progress in Physics, 29, 217, 1966.*