

ГЛАВА VII

КРИСТАЛЛЫ

§ 50. Строение кристаллов и тепловое движение

В основу современной теории кристаллического состояния кладется положение, согласно которому в узлах кристаллической решетки помещаются структурные единицы (атомы или молекулы) кристалла. Многочисленные рентгенографические исследования кристаллов и ряд других данных полностью подтвердили это положение и позволили измерить расстояние между атомами в кристаллической решетке. В дальнейшем мы будем исходить из указанного положения как основы теории кристаллического состояния.

Расстояния между атомами в кристаллах весьма малы. Они в общем того же порядка, что и расстояния между атомами в молекулах, а иногда точно с ними совпадают; например, расстояние между атомами в алмазе ($1,54 \cdot 10^{-8}$ см) очень близко к расстоянию между атомами углерода в соединениях типа углеводородов с длинной цепью (алифатические соединения, расстояние С—С равно $1,51 \cdot 10^{-8}$ см).

Расстояние между молекулами в кристаллах, построенных из молекул, всего в два-три раза больше внутримолекулярных расстояний. Благодаря малости расстояний между атомами в кристаллах взаимодействие между ними чрезвычайно велико. По порядку величины оно соответствует взаимодействию между атомами в молекуле. С этой точки зрения атомный или ионный кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу, содержащую огромное число связанных атомов. Как и в молекулах, энергия взаимодействия между атомами в кристалле очень велика по сравнению с энергией теплового движения. Частицы в кристалле оказываются настолько прочно связанными между собой, что тепловое движение не может нарушить этой связи.

Таким образом, с точки зрения межатомного взаимодействия кристаллы представляют обратный предельный случай по сравнению с газами. Очевидно, что единственно возможным видом

движения связанных частиц в кристалле является колебательное движение около положений равновесия. Мы будем предполагать, что амплитуда колебаний весьма мала по сравнению с расстояниями между атомами. Ниже мы более подробно обсудим справедливость этого допущения.

Вычислим прежде всего среднюю энергию и теплоемкость кристалла, атомы которого совершают малые колебания около положений равновесия (узлов решетки), исходя из законов классической статистики. Для этого мы можем воспользоваться законом равномерного распределения энергии по степеням свободы. На каждую степень свободы колебательного движения¹⁾ приходится энергия kT . Число колебательных степеней свободы у кристалла, содержащего N атомов, равно $(3N - 6) \approx 3N$ (так как N велико). Поэтому из классической статистики следует, что средняя энергия теплового движения в кристалле равна

$$E = 3NkT.$$

Соответствующая молярная теплоемкость равна

$$C_V = 3Nk = 6 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}. \quad (50,1)$$

Теплоемкость кристаллов оказывается не зависящей от температуры и от конкретных свойств кристаллов. Формула (50,1) совпадает с известным эмпирическим законом теплоемкости Дюлонга и Пти. Закон Дюлонга и Пти сравнительно точно передает теплоемкость многих атомных кристаллов при высоких температурах. Однако он становится совершенно непригодным при переходе к низким температурам.

При низких температурах теплоемкость всех кристаллов убывает с понижением температуры, как это и следовало ожидать, исходя из третьего начала термодинамики. Более того, теплоемкость некоторых кристаллов зависит от температуры и при температурах, значительно превышающих комнатную. В качестве характерного примера полной неприменимости закона Дюлонга и Пти можно привести кристалл алмаза. Таким образом, в случае кристаллов мы вновь сталкиваемся с ограниченной применимостью закона равномерного распределения, т. е. с ограниченной применимостью классической статистики.

Наиболее простая попытка применения квантовых законов к рассмотрению теплоемкости кристаллов состоит в следующем. Будем рассматривать каждый атом, колеблющийся в узле кристаллической решетки, как квантовый осциллятор, имеющий

¹⁾ Подчеркнем, что это относится только к колебательному движению малой амплитуды, когда потенциальная энергия выражается квадратичной функцией от величины смещения (см. § 50).

три степени свободы. В кристалле, построенном из атомов одного сорта, все атомы совершенно равноправны и колеблются с одинаковой частотой ν . Если предположить, что атомы колеблются независимо друг от друга, то среднюю энергию теплового движения всего кристалла E можно представить в виде

$$E = \sum_{n=1}^N \bar{\epsilon}_n,$$

где $\bar{\epsilon}_n$ — средняя энергия n -го осциллятора и суммирование ведется по всем осцилляторам кристалла. Поскольку каждый атом является трехмерным осциллятором, $\bar{\epsilon}_n = 3\bar{\epsilon}$, где $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия линейного квантового осциллятора, даваемая формулой (43,3).

Таким образом, средняя энергия кристалла имеет вид

$$E = \frac{3Nk\nu}{2} \operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT},$$

а теплоемкость

$$C_V = \frac{3Nk}{4} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{h\nu}{2kT}}. \quad (50,2)$$

Ход теплоемкости, передаваемый формулой (50,2), обсуждался нами в связи с колебательной теплоемкостью молекул (§ 43). При высоких температурах ($kT \gg h\nu$) величина теплоемкости стремится к предельному значению

$$C_V \approx 3Nk.$$

При низкой температуре в соответствии с требованием третьего начала C_V стремится к нулю по экспоненциальному закону:

$$C_V \approx \frac{3Nk}{4} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (50,3)$$

Простейший квантовый закон качественно правильно передает ход теплоемкости кристалла с температурой. Однако более детальное сравнение формулы (50,3) с опытными данными для теплоемкости показывает, что закон (50,3) не передает всех особенностей хода теплоемкости. Теплоемкость кристаллов уменьшается с температурой не по экспоненциальному закону (50,3), а по степенному закону вида $C_V \sim T^3$. Расхождение формулы (50,3) с экспериментом связано с ошибочностью предположения о независимости колебаний атомов в кристалле, которое было положено в основу ее вывода. В действительности атомы в кристалле настолько прочно связаны между собой, что не может быть и речи об индивидуальном движении отдельного атома, не зависящем от движения остальных атомов решетки.

Колебательное движение атомов в кристалле имеет коллективный характер, и в нем принимают участие все атомы кристалла одновременно.

Для получения более ясного представления о характере теплового движения атомов в кристалле мы воспользуемся фиктивной моделью кристалла в виде цепочки атомов, расположенных вдоль линии на равных расстояниях друг от друга. Такую цепочку можно рассматривать как некоторый одномерный кристалл. Хотя в природе не существует одномерных кристаллов, рассмотрение теплового движения в одномерном кристалле позволит выяснить характер движения в реальном трехмерном кристалле.

Пронумеруем атомы в цепочке так, чтобы номер n пробегал значения от $n=1$ до $n=N$ (всего в цепочке имеется N атомов). Предположим, что некоторый атом (ион или молекула), имеющий, скажем, номер n , выйдет из положения равновесия и сместится на расстояние ξ_n вправо или влево. Тогда он будет испытывать силы со стороны соседних атомов — силу отталкивания со стороны того соседа, к которому он приблизился, и притяжения со стороны другого соседа. Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия быстро убывают с расстоянием, мы можем учитывать только взаимодействие данного атома с его двумя ближайшими соседями — атомами с номерами $(n-1)$ и $(n+1)$. Уже следующие атомы с номерами $(n+2)$ и $(n-2)$ будут взаимодействовать с рассматриваемым атомом очень слабо, так что этим взаимодействием можно пренебречь.

Сила, действующая на n -й атом со стороны каждого из двух его соседей, может быть записана в виде

$$F_n = - \frac{\partial u(\xi_n)}{\partial \xi_n},$$

где $u(\xi_n)$ — потенциальная энергия n -го атома в точке ξ_n . При малых смещениях потенциальную энергию $u(\xi_n)$ можно разложить в ряд по степеням малой величины ξ_n и ограничиться первыми членами разложения, как это всегда делается в теории малых колебаний:

$$u(\xi_n) = u(0) + \left(\frac{\partial u}{\partial \xi_n} \right)_0 \xi_n + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi_n^2} \right)_0 \cdot \frac{\xi_n^2}{2} + \dots$$

Поскольку в точке $\xi = 0$ потенциальная энергия имеет минимум, в ней $\frac{\partial u}{\partial \xi_n} = 0$ и $\frac{\partial^2 u}{\partial \xi_n^2} = \kappa > 0$. Сила, действующая на частицу.

$$F = -\kappa \xi_n.$$

При этом предполагалось, что соседние атомы, имеющие номера $(n-1)$ и $(n+1)$, оставались неподвижными в своих узлах

кристаллической решетки. В действительности, конечно, это не так. Смещение n -го атома приведет к смещению $(n-1)$ -го и $(n+1)$ -го, причем $(n+1)$ -й атом под действием силы отталкивания сдвигается вправо на расстояние ξ_{n+1} , а $(n-1)$ -й под действием силы притяжения последует за n -м и сместится на расстояние ξ_{n-1} . Поэтому расстояние между n -м атомом и его соседями изменится соответственно на $(\xi_{n+1} - \xi_n)$ и $(\xi_{n-1} - \xi_n)$. При этом на n -й атом будет действовать сила

$$F_n = \kappa(\xi_{n+1} - \xi_n) + \kappa(\xi_{n-1} - \xi_n) = \kappa(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n).$$

Смещение $(n+1)$ -го атома приведет к смещению $(n+2)$ -го, а $(n-1)$ -го — к смещению $(n-2)$ -го. Эти атомы в свою очередь будут действовать на следующих соседей, и в результате вся цепочка атомов придет в движение. Чтобы исследовать это движение, достаточно найти движение произвольно выбранного n -го атома. Уравнения его движения имеют вид

$$m\ddot{\xi}_n = \kappa(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n). \quad (50,4)$$

Для решения системы уравнений требуется задание граничных условий. Из общих положений статистической физики следует, что движение системы, состоящей из большого числа частиц, не может зависеть от характера граничных условий.

Мы выберем в качестве граничного условия так называемое условие периодичности. Именно, будем считать, что вдоль всей оси x расположены одинаковые цепочки атомов, каждая из которых содержит N атомов. При этом решение для всех цепочек должно быть одинаковым. Это значит, что должно выполняться условие

$$\xi_n = \xi_{n \pm N}. \quad (50,5)$$

Будем пытаться искать решение системы уравнений (50,4) в виде

$$\xi_n = u_f e^{ifan}.$$

Подставляя это значение ξ_n в (50,4), находим

$$m\ddot{u}_f = -\kappa(2 - e^{ifa} - e^{-ifa})u_f = -2\kappa(1 - \cos fa)u_f. \quad (50,6)$$

Решение уравнения (50,6) имеет вид

$$u_f = A e^{i\omega t},$$

где A — амплитуда. Подстановка этого значения u_f в (50,6) дает

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sqrt{2(1 - \cos fa)} = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin \frac{fa}{2}. \quad (50,7)$$

Для того чтобы удовлетворить граничным условиям (50,5), следует положить

$$e^{\pm ifaN} = 1 \quad (50,8)$$

или

$$f_k = \pm \frac{f_k \pi}{aN}, \quad (50,9)$$

где k пробегает ряд целых четных значений $k=2, 4, 6, \dots, N$. Мы видим, что в случае цепочки атомов, связанных квазиупругими силами, в ней возникает система бегущих волн.

Формула (50,7) определяет закон дисперсии волн. Волновые числа f_k и частоты ω_f пробегают дискретный ряд значений. Однако, поскольку число атомов N весьма велико при не малых значениях k , интервал между f_k и $f_{k\pm 1}$ столь мал, что можно считать f и ω_f практически непрерывно изменяющимися величинами. Соответственно смещения n -го атома можно написать в виде решений (50,4):

$$\xi_{nk} = A_k e^{i\omega_f t} e^{if_k a n}. \quad (50,10)$$

Значения волнового числа можно считать ограниченными и лежащими в интервале

$$-\frac{\pi}{a} = f_{\min} \leq f \leq f_{\max} = \frac{\pi}{a}. \quad (50,11)$$

Если взять значения f , лежащие вне этого интервала, то в силу периодического характера закона дисперсии (50,7) они будут приводить к тем же значениям частоты. Поэтому можно в (50,7) взять лишь одну ветвь синуса и представить зависимость нижней кривой на рис. 62.

Всего имеется $2N$ бегущих волн, распространяющихся в противоположных направлениях по цепочке, каждая из которых имеет одну и ту же частоту. Длина волн, бегущих по цепочке, дается формулой

$$\lambda_k = \frac{2Na}{k} = \frac{2\pi}{f_k}. \quad (50,12)$$

Самая длинная из стоячих волн (при $k=1$) имеет длину волны $2Na$, т. е. на всей цепочке укладывается одна полуволна. Значениям $k=1, 2, \dots$ соответствуют все более и более короткие волны, но такие, что на длине цепочки укладывается целое число полуволн. Замечательно то, что все атомы цепочки колеблются с одинаковой частотой (т. е. ω_k зависит только от k , но не от номера атома).

Скорость распространения волн равна

$$v_k = \frac{\omega_k}{f_k} = \frac{\omega_k \lambda_k}{2\pi} = v_k \lambda_k = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \frac{\sin \frac{f_k a}{2}}{f_k}, \quad (50,13)$$

т. е. оказывается различной для различных волн. При малых волновых числах f_k , т. е. при длинных волнах, $\sin \frac{f_k a}{2}$ можно разложить в ряд и написать

$$\sin \frac{f_k a}{2} \approx \frac{f_k a}{2}.$$

В этом случае

$$\omega_k = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} f_k a, \quad (50,14)$$

$$v = v_0 = a \sqrt{\frac{\kappa}{m}} = \text{const.} \quad (50,15)$$

В случае очень длинных волн, для которых выполнено неравенство $f_k a \ll 1$ или $\lambda \gg a$, очень большое число атомов колеблется

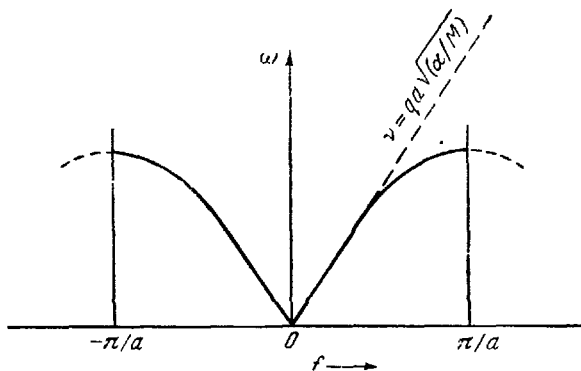


Рис. 62.

почти в одной фазе — изменение фазы происходит на длине полуволны, охватывающей большое число атомов. Поэтому атомная структура решетки перестает сказываться на ее свойствах.

Решетка ведет себя по отношению к длинным волнам, как сплошная упругая среда. Стоячие волны в решетке превращаются в стоячие волны в упругой среде. Скорость распространения волны в решетке, даваемая по (50,15), совпадает со скоростью упругих волн (скоростью звука) в сплошной среде.

Самой короткой из возможных волн $\lambda_N = \frac{2Na}{N} = 2a$ соответствуют наибольшая частота

$$\omega_N = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad (50,16)$$

и скорость распространения

$$v = v_{\min} = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m}}. \quad (50,17)$$

Сравнение формул (50,15) и (50,17) показывает, что длинные волны распространяются с несколько большей скоростью, чем короткие, т. е. имеет место явление дисперсии. В промежуточной области частот скорость распространения волн, определяемая формулой (50,13), зависит от волнового числа f_h или частоты ω_k .

Смещение произвольного n -атома в цепочке дается в виде наложения смещений вида (50,10), т. е.

$$\xi_n = \sum_k \xi_{nk} = \sum A_k \sin(\omega_k t + \alpha) \sin(af_k n), \quad (50,18)$$

где суммирование ведется по всем возможным значениям волнового вектора f_h . Вместо произвольной амплитуды A_k введем амплитуду

$$C_k = \sqrt{\frac{N-1}{2}} A_k$$

и обозначим

$$C_k \sin(\omega_k t + \alpha) = q_k. \quad (50,19)$$

Тогда имеем

$$\xi_n = \sqrt{\frac{2}{N-1}} \sum_k q_k \sin f_k a n. \quad (50,20)$$

Если заданы значения амплитуд q_h , то из формулы (50,20) следует, что смещение произвольного атома в цепочке будет полностью определено. Поэтому амплитуды q_h можно рассматривать как обобщенные координаты системы.

Найдем энергию всей цепочки, выраженную через обобщенные координаты q_h . Кинетическая энергия цепочки, очевидно, равна

$$T = \frac{m}{2} \sum_n \dot{\xi}_n^2,$$

где суммирование ведется по всем атомам цепочки. Имеем

$$\dot{\xi}_n^2 = \frac{2}{N-1} \left(\sum_k \dot{q}_k \sin f_k an \right)^2 = \frac{2}{N-1} \sum_k \sum_{k'} \dot{q}_k \dot{q}_{k'} \sin(f_k an) \cdot \sin(f_{k'} an),$$

поэтому

$$T = \frac{m}{2} \sum_n \sum_k \sum_{k'} \frac{2}{(N-1)} \dot{q}_k \dot{q}_{k'} \sin(f_k an) \sin(f_{k'} an).$$

Переставляя порядок суммирования, получаем

$$T = \frac{m}{2} \sum_k \sum_{k'} \frac{2}{N-1} \dot{q}_k \dot{q}_{k'} \sum_n \sin(f_k an) \sin(f_{k'} an).$$

В силу свойства ортогональности синусов сумма

$$\sum_n \sin(f_k an) \sin(f_{k'} an)$$

равна нулю, если только $f_k \neq f_{k'}$, т. е. $k \neq k'$. Если $f_k = f_{k'}$, то $k = k'$ и

$$\sum_{n=1}^{N-1} \sin(f_k an) \sin(f_{k'} an) = \frac{N-1}{2}.$$

Поэтому

$$T = \frac{m}{2} \sum_k \dot{q}_k^2. \quad (50,21)$$

Кинетическая энергия цепочки выражается квадратичной формой производных от координат q_k .

Найдем теперь потенциальную энергию всей цепочки. Из формулы (50,3) следует (в чем можно убедиться дифференцированием), что потенциальная энергия всего кристалла равна

$$U = \sum u_n = \frac{\kappa}{2} \sum (\xi_{n+1} - \xi_n)^2, \quad (50,22)$$

где u_n — потенциальная энергия n -го атома.

Действительно, если сила F_n , действующая на n -й атом, равна

$$F_n = - \frac{\partial U}{\partial \xi_n} = - \frac{\kappa}{2} \frac{\partial}{\partial \xi_n} [(\xi_2 - \xi_1)^2 + \dots + (\xi_n - \xi_{n-1})^2 + (\xi_{n+1} - \xi_n)^2 + \dots + (\xi_N - \xi_{N-1})^2] = \kappa (\xi_{n-1} + \xi_{n+1} - 2\xi_n),$$

из формулы (50,20) находим

$$\begin{aligned}\xi_{n+1} - \xi_n &= \sqrt{\frac{2}{N-1}} \sum_k q_k \{ \sin [f_k a (n+1)] - \sin (f_k a n) \} = \\ &= \sqrt{\frac{2}{N-1}} \sum_k q_k 2 \cos \left(f_k a n + \frac{1}{2} \right) \sin \frac{f_k a}{2}.\end{aligned}$$

Поступая так же, как при вычислении кинетической энергии, имеем

$$\begin{aligned}U &= \frac{\kappa}{2} \cdot \frac{2}{N-1} \cdot 4 \sum_n \sum_k \sum_{k'} q_k q_{k'} \cos \left(f_k a n + \frac{1}{2} \right) \times \\ &\quad \times \cos \left(f_{k'} a n + \frac{1}{2} \right) \sin \frac{f_k a}{2} \sin \frac{f_{k'} a}{2} = \frac{\kappa}{2} \frac{2}{N-1} 4 \times \\ &\quad \times \sum_k \sum_{k'} q_k q_{k'} \sin \frac{f_k a}{2} \sin \frac{f_{k'} a}{2} \cdot \sum_n \cos \left(f_k a n + \frac{1}{2} \right) \cos \left(f_{k'} a n + \frac{1}{2} \right).\end{aligned}$$

Но для косинусов имеет место условие ортогональности:

$$\sum \cos \left(f_k a n + \frac{1}{2} \right) \cos \left(f_{k'} a n + \frac{1}{2} \right) = \begin{cases} \frac{N-1}{2} & \text{при } k = k', \\ 0 & \text{при } k \neq k', \end{cases}$$

поэтому

$$U = \frac{\kappa}{2} \sum_k q_k^2 \left(2 \sin \frac{f_k a}{2} \right)^2.$$

Учитывая формулу (50,11), окончательно находим

$$U = \frac{m}{2} \sum_k \omega_k^2 q_k^2. \quad (50,23)$$

Таким образом, полная энергия кристалла равна

$$E = \frac{m}{2} \sum_k (\dot{q}_k^2 + \omega_k^2 q_k^2). \quad (50,24)$$

Формула (50,24) имеет важный физический смысл: полная энергия кристалла выражается квадратичной формой, содержащей только квадраты величин \dot{q}_k и q_k (но не их произведения вида $\dot{q}_k q_k$). Поэтому величины q_k являются нормальными координатами колеблющегося кристалла. Каждое слагаемое в (50,24) имеет вид

$$\varepsilon = \frac{m}{2} (\dot{q}_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) = \frac{m}{2} (\dot{q}_k^2 + 4\pi^2 \nu_k^2 q_k^2), \quad (50,25)$$

т. е. представляет энергию линейного гармонического осциллятора с массой, равной массе атома, колеблющегося с частотой ν_k . Энергия E равна сумме энергий таких осцилляторов, имеющих различные частоты ν_k . Энергия кристалла из N атомов, совершающих связанные колебания, оказывается равной энергии N независимых гармонических осцилляторов с набором частот ν_k , определенных формулой (50,11). В этом смысле система из N связанных колеблющихся атомов эквивалентна набору N независимых осцилляторов с частотами ν_k . Вместо того чтобы находить среднюю энергию сложной системы из N связанных атомов, мы можем искать среднюю энергию гораздо более простой эквивалентной системы набора N независимых осцилляторов. Необходимо подчеркнуть, что линейные осцилляторы с энергией, даваемой формулой (50,25), не имеют ничего общего с реальными атомами (за исключением одинаковой массы). Каждый осциллятор представляет одно из нормальных колебаний всего кристалла как целого. В нормальном колебании кристалла участвуют все атомы, которые колеблются с одной и той же частотой ν_k .

Совершенный нами переход от смещений ξ_n к нормальным координатам q_k представляет обычное для волновых процессов преобразование и не связано с особенностями линейной цепочки. Возможность перехода к нормальным координатам, в которых энергия имеет вид квадратичной формы (50,24), представляет общую алгебраическую теорему.

Очень редко встречаются реальные кристаллы, построенные из атомов (или молекул) с одной массой m . Обычно в состав решетки входят частицы с разными массами и различной химической природой. Последнее приводит к изменению закона взаимодействия между соседними атомами, так что величина κ имеет разные значения в разных точках кристалла.

Не учитывая последнего эффекта, рассмотрим лишь влияние на характер движения цепочки различия в массах атомов на примере модели одномерной цепочки.

Пусть на равных расстояниях в цепочке поочередно размещены атомы с массами m_1 и m_2 , имеющие одну и ту же физическую природу (т. е. с теми же значениями квазиупругой постоянной). Уравнения движения цепочки запишутся теперь в виде

$$m_1 \ddot{\xi}_n = \kappa (2\xi_n - \eta_n - \eta_{n-1}), \quad (50,26)$$

$$m_2 \ddot{\eta}_n = \kappa (2\eta_n - \xi_n - \xi_{n-1}), \quad (50,27)$$

где ξ_n и η_n — смещения атомов с атомами.

Аналогично (50,9) можем искать решение системы уравнений (50,26) и (50,27), удовлетворяющее граничным условиям

(50,5), в виде

$$\begin{aligned}\xi_{nk} &= A_k e^{if_k a n} e^{i\omega t}, \\ \eta_{nk} &= B_k e^{if_k a n} e^{i\omega t}.\end{aligned}$$

Подстановка этих выражений в (50,26) и (50,27) приводит к системе алгебраических уравнений

$$\begin{aligned}(-\omega^2 m_1 + 2\kappa) A &= 2\kappa \cos(fa n) B, \\ (-\omega^2 m_2 + 2\kappa) B &= 2\kappa \cos(fa n) A.\end{aligned}$$

Исключая амплитуды, можно получить уравнение для ω^2 :

$$\omega^2 = \kappa \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(f_k a n)}{m_1 m_2}}. \quad (50,28)$$

Если изобразить ω как функцию f , то в зависимости от знака перед корнем получаются две ветви, изображенные на рис. 62. При малых f , разлагая в (50,28) квадратный корень, получаем

$$\omega_1 \cong \sqrt{\frac{2\kappa}{m_1 + m_2}} (f_k a), \quad (50,29)$$

$$\omega_2 \cong \sqrt{2\kappa \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (50,30)$$

Ветвь ω_1 , именуемая акустической, отвечает $\omega \rightarrow 0$ при $f_k \rightarrow 0$. Ее ход практически не отличается от хода дисперсионной кривой (50,14) для цепочки из одинаковых атомов.

Вторая ветвь частот, отсутствующая в цепочке из одинаковых атомов, обнаруживает совершенно другое поведение (верхняя кривая рис. 62). При $f_k \rightarrow 0$ ω_2 стремится к постоянному пределу (50,30). Эта ветвь частот называется оптической. При данном f_k частота волн оптической ветви гораздо выше акустической.

При малых f_k легко определить отношение амплитуд волн в оптической ветви

$$\frac{A}{B} \approx - \frac{m_2}{m_1}. \quad (50,31)$$

Знак минус в последней формуле показывает, что частицы с массами m_1 и m_2 , участвующие в оптических волнах, движутся навстречу друг другу.

В акустических волнах соседние частицы с разными массами движутся в близких фазах и в одном направлении (рис. 63, сверху). На рис. 63 снизу изображены оптические волны. Стрелками изображены направления движения атомов.

Мы видим, что различие в массах атомов существенно изменяет характер теплового движения в кристалле.

Если в узлах кристаллической решетки располагаются не нейтральные атомы, а заряженные ионы, то оптической ветви отвечает их встречное движение. Поэтому оптические волны вызывают колебания поляризации кристалла. Поэтому именно

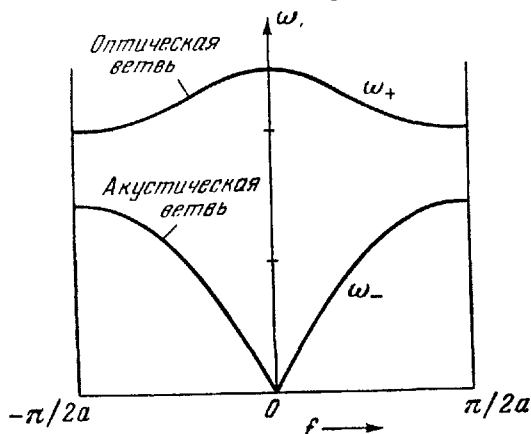


Рис. 63.

оптические волны оказывают существенное влияние на электромагнитные процессы в кристаллах. С этим связано само их название.

§ 51. Длинные волны в трехмерном кристалле

Тепловое движение в трехмерном кристалле имеет в общем такой же характер, что и в одномерной модели. Смещение произвольного атома из положения равновесия в решетке передается его ближайшим соседям в трех измерениях. Смещения их вызовут в свою очередь смещения других атомов, и в кристалле возникнет упругая волна, распространяющаяся в трех измерениях. В результате отражения упругих волн от граней кристалла в последнем установится система стоячих волн. В том же приближении, что и для одномерной модели (пренебрегая третьими степенями смещений), энергию кристалла можно написать в нормальных координатах в виде

$$E = \sum \left(\frac{m\dot{q}_k^2}{2} + \frac{4\pi^2 m v_k^2 q_k^2}{2} \right), \quad (51,1)$$

где суммирование ведется по всем возможным волновым числам. Связанные колебания атомов в трехмерном кристалле