

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

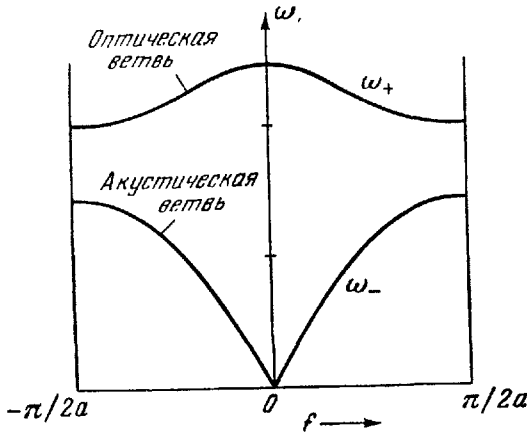


Рис. 63.

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

эквивалентны набору  $3N$  независимых линейных осцилляторов с собственными частотами  $\nu_k$ .

Определение собственных частот для трехмерного кристалла представляет очень большие математические трудности. Поэтому для нахождения термодинамических функций кристалла необходимо сделать дальнейшие (кроме пропорциональности сил первой степени смещений) упрощающие предположения. Во-первых, при рассмотрении тепловых волн в кристалле мы ограничимся случаем длинных волн ( $\lambda \gg a$ ). Как мы видели в предыдущем параграфе, в случае длинных волн очень большие группы атомов колеблются в одной фазе и можно пренебречь дискретной атомной структурой кристалла. Точно так же в случае длинных волн в трехмерном кристалле можно отвлечься от дискретной структуры и рассматривать кристалл как сплошную упругую среду. Во-вторых, мы будем пренебрегать анизотропией кристалла и считать его изотропной упругой средой. В изотропной упругой среде тепловые возмущения кристалла образуют систему стоячих волн. В трехмерной упругой среде волновое число  $f$  равно

$$f = \sqrt{f_1^2 + f_2^2 + f_3^2}, \quad (51,2)$$

где  $f_1$ ,  $f_2$  и  $f_3$  — три величины, характеризующие распространение волны в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Для того чтобы выполнялось условие типа (50,5), т. е. условие отражения упругих волн от граней кристалла, волновые числа должны удовлетворять условиям:

$$f_1 = \frac{\pi k_1}{aN}; \quad f_2 = \frac{\pi k_2}{aN}, \quad f_3 = \frac{\pi k_3}{aN}, \quad (51,3)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  — целые числа (1, 2, ...,  $N$ ). Частота длинных волн связана с волновым числом соотношением, представляющим непосредственное обобщение формулы (50,14).

В отличие от линейной модели, в трехмерной изотропной упругой среде возможно распространение трех упругих волн: одной продольной (в которой смещения происходят вдоль направления распространения волны) и двух поперечных (в которых смещения перпендикулярны к направлению распространения). Скорости распространения продольной  $c_l$  и поперечных волн  $c_t$  различны. Поэтому вместо (50,13) в трехмерном случае нужно написать

$$2\pi\nu_l = c_l f, \quad 2\pi\nu_t = c_t f,$$

где  $\nu_l$  и  $\nu_t$  — частоты продольной и поперечных упругих волн, а  $c_l$  и  $c_t$  — скорости продольного и поперечного звука.

Для дальнейшего нам понадобится знать число упругих волн, частота которых лежит в интервале между  $\nu_i$  и  $\nu_i + d\nu_i$  и  $\nu_i$  и  $\nu_i + d\nu_i$  соответственно. Вычисление этой величины ничем не отличается от расчетов § 38 ч. I.

Действительно, в § 38 ч. I было вычислено число бегущих волн в полости объема  $V$ . Совершенно аналогичным образом можно найти число стоячих волн в объеме кристалла. Единственное отличие от расчета, проведенного в § 38 ч. I, заключается в том, что в кристалле волновые векторы определены формулой (51,3), отличающейся от (38,11) ч. I отсутствием множителя 2. С другой стороны, целые числа  $k_1, k_2, k_3$  здесь принимают только положительные значения, тогда как в § 38 ч. I — как положительные, так и отрицательные.

В итоге для числа волн с частотой между  $\nu_i$  и  $\nu_i + d\nu_i$  получается формула

$$g(\nu_i) d\nu_i = \frac{4\pi V}{c_i^3} \nu_i^2 d\nu_i, \quad (51,4)$$

идентичная с формулой (38,22) ч. I<sup>1)</sup>.

Для числа поперечных волн с частотой между  $\nu_i$  и  $\nu_i + d\nu_i$  аналогично находим

$$g(\nu_i) d\nu_i = 2 \frac{4\pi V}{c_i^3} \nu_i^2 d\nu_i,$$

где множитель 2 появляется вследствие того, что в упругой среде имеется две поперечные волны с одной и той же частотой  $\nu_i$ . Полное число упругих волн, частота которых лежит между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ , очевидно, равно

$$g(\nu) d\nu = 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu. \quad (51,6)$$

Поскольку каждой волне с частотой  $\nu_k$  мы сопоставляли осциллятор, колеблющийся с той же частотой, вычисленная нами величина  $g(\nu) d\nu$  представляет число осцилляторов, частота которых лежит между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ . Если бы кристалл имел бесконечные размеры и содержал бесконечно большое число

<sup>1)</sup> Заметим для дальнейшего, что смещение, представленное к формуле (50,6) в виде стоячей волны, может быть записано в виде наложения двух бегущих волн. Повторяя выкладки § 38 ч. I, можно написать  $\xi$  в виде

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_f \sum_{i=1}^3 e_{if} (q_{if} e^{if\tau} + q_{if}^* e^{-if\tau}). \quad (51,5)$$

атомов, число возможных частот или осцилляторов также было бы бесконечным. В действительности, однако, оно равно  $3N$ . Поэтому мы можем написать

$$3N = \sum g(\nu_k), \quad (51,7)$$

где суммирование ведется по всем возможным частотам.

Вид функции  $g(\nu)$  установлен нами в области длинных волн или малых частот, в которой ее можно считать непрерывной функцией аргумента  $\nu$ , даваемой формулой (51,6). Однако в области высоких частот вид спектральной функции неизвестен и зависит от конкретной структуры данного кристалла.

Дебаем был предложен метод вычисления термодинамических функций кристаллов, который, по существу, основан на некоторой интерполяции.

Именно, спектральная функция  $g(\nu)$  считается имеющей вид (51,6) во всей области частот, и во всей области частот суммирование заменяется интегрированием. Однако интегрирование ведется до некоторой предельной частоты  $\nu_{\text{макс}}$ , которая выражается через число частиц в кристалле с помощью условия (51,7). Таким образом, спектральная функция  $g(\nu)$  считается имеющей вид

$$g(\nu) = \begin{cases} 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2, & \nu \leq \nu_{\text{макс}}, \\ 0, & \nu > \nu_{\text{макс}}. \end{cases} \quad (51,8)$$

Это даст

$$3N = \int_0^{\nu_{\text{макс}}} 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu = 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \frac{\nu_{\text{макс}}^3}{3}, \quad (51,9)$$

откуда

$$\nu_{\text{макс}} = \left( \frac{9}{4\pi} \frac{N}{V} \frac{c_l^3 c_t^3}{2c_l^3 + c_t^3} \right)^{1/3}. \quad (51,10)$$

Наибольшая, или предельная, частота  $\nu_{\text{макс}}$  оказывается зависящей только от измеряемых на опыте величин — скоростей звука  $c_l$  и  $c_t$  и пропорциональна плотности кристалла  $\left( \frac{N}{V} \right)^{1/3}$ .

Введение такой «усеченной» спектральной функции (51,8) приводит к выражениям для термодинамических функций, которые в предельных случаях низких и высоких температур превращаются в точные выражения, а в области промежуточных температур имеют характер интерполяционных формул.

С помощью выражения для предельной частоты  $\nu_{\text{макс}}$ , определенной по формуле (51,10), можно переписать спектральную функцию  $g(\nu)$  в более компактном виде:

$$g(\nu) d\nu = \frac{9N}{\nu_{\text{макс}}^3} \nu^2 d\nu. \quad (51,11)$$

## § 52. Функция состояний кристалла

В предыдущих параграфах мы установили, что тепловое движение в кристалле, содержащем  $N$  атомов, описывается набором из  $3N$  независимых осцилляторов, частоты которых лежат между нулем и  $\nu_{\text{макс}}$ . Чтобы найти функцию состояний всего кристалла, нужно найти функцию состояний системы, состоящей из  $3N$  независимых осцилляторов. Поскольку осцилляторы являются независимыми, мы можем, очевидно, написать эту функцию в виде произведения функций состояния всех осцилляторов, т. е.

$$Z = \prod_{k=1}^{3N} z_k, \quad (52,1)$$

где  $Z$  — функция состояний кристалла и  $z_k$  — функция состояний отдельного  $k$ -го осциллятора. Необходимо подчеркнуть, что осциллятор не является отдельным атомом, а характеризует определенное колебание всего кристалла, как целого. Поэтому в (52,1) не следует производить деление на  $3N!$ , как это нужно было бы сделать в случае системы из  $3N$  одинаковых независимых частиц. Функция состояний квантового осциллятора  $z_k$  была вычислена нами в § 43. Логарифмируя (52,1) и подставляя в него (43,2), находим

$$\ln Z = \sum_{k=1}^{3N} \ln z_k = \sum_{k=1}^{3N} \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}\right)}. \quad (52,2)$$

Для вычисления суммы (52,2) необходимо знать все возможные частоты  $\nu_k$  кристалла. Однако, как мы указывали выше, эта задача еще не решена. Поэтому мы ограничимся приближенным Дебая и заменим суммирование интегрированием по «усеченному» спектру (51,11). Это дает

$$\begin{aligned} \ln Z &= \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \ln \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} g(\nu) d\nu = \\ &= -\frac{9N}{\nu_{\text{макс}}^3} \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \frac{h\nu^3}{2kT} d\nu - \frac{9N}{\nu_{\text{макс}}^3} \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \nu^2 d\nu. \end{aligned} \quad (52,3)$$