

Член $1/2$ в скобках представляет «нулевую» энергию, наличие его обусловлено тем обстоятельством, что даже при 0 К , т. е. в состоянии самой низкой энергии, атомы не могут точно находиться в своих положениях равновесия (они совершают колебательные движения). Такая ситуация связана с тем, что точная локализация атомов в их положениях равновесия, в силу соотношения неопределенностей Гейзенберга ($\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$) вызвала бы большую неопределенность в их скоростях.

Итак, полная тепловая энергия колебаний атомов в цепочке складывается из энергий нормальных колебаний, ведущих себя подобно линейным гармоническим осцилляторам с собственной частотой ω_k .

В заключение отметим, что, если при выводе уравнения движения учитывать не короткодействующие, а дальнедействующие силы, то окончательный результат, в общих чертах, останется без изменений. При этом, хотя зависимость $\omega = \omega_k$ будет иметь более сложный вид, но число нормальных колебаний типа (5.21) по-прежнему останется равным N , т. е. числу допустимых значений волновых чисел k в интервале (5.34). При малых k зависимость $\omega = \omega_k$ остается линейной, а при $k = \pm \pi/a$ групповая скорость обращается в нуль и решение в этом случае также описывается стоячими волнами типа (5.30).

5.4. КОЛЕБАНИЯ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ С БАЗИСОМ

В предыдущем разделе были определены моды нормальных колебаний одномерной монокристаллической решетки Бравэ. Рассмотрим теперь продольные колебания атомов одномерной решетки с базисом, когда на линейную элементарную ячейку Бравэ с параметром $2a$ приходится два атома. Предположим, что вдоль прямой линии располагается N ячеек. Такая система обладает $2N$ степенями свободы. При решении задачи о колебаниях атомов в такой системе возможны две модели цепочки, использование каждой из которых, в конечном итоге, приводит к одним и тем же результатам. Первая модель — двухатомная линейная цепочка из одинаковых атомов, связанных пружинками с чередующейся жесткостью (рис. 5.7). Вторая модель — двухатомная линейная цепочка (рис. 5.8), вдоль которой поочередно располагаются атомы с различной массой M_1 и M_2 , а силы между парами соседних атомов одинаковы (атомы связаны между собой пружинками одинаковой жесткости). Пружинка моделирует наличие силы притяжения, когда она растянута, и силы отталкивания, когда она сжата. Мы воспользуемся второй моделью.

Обозначим $2na$ четные положения равновесия атомов с массой M_1 , а $(2n+1)a$ — нечетные для атомов с массой M_2 (n — целое число). Пусть u_{2n} есть смещения атома с массой M_1

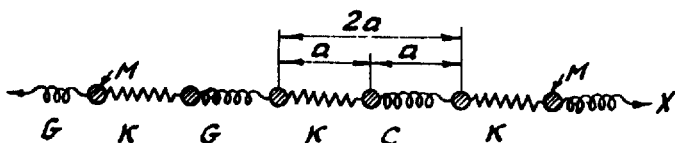


Рис. 5.7. Двухатомная линейная цепочка из одинаковых атомов. Атомы связаны пружинками с чередующейся жесткостью G и K . Выделены элементарные ячейки Бравэ с параметром $2a$. Пунктирные кружки — атомы в положениях равновесия

вдоль направления x в какой-то момент времени t относительно его положения равновесия, а u_{2n+1} — смещение атома с массой M_2 из его положения равновесия.

Снова будем считать, что смещения малы по сравнению с межатомным расстоянием a , а силы взаимодействия между атомами — квазиупругие. Смещение описывают продольные колебания атомов вблизи положений их равновесия.

Найдем уравнение движения атомов. Учитывая взаимодействие лишь ближайших (соседних) атомов, результирующие силы, действующие на выбранные нами атомы, запишем в виде

$$F_{2n} = \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) - \beta(u_{2n} - u_{2n-1}) = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n});$$

$$F_{2n+1} = \beta(u_{2n+2} - u_{2n+1}) - \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}),$$

где β — силовая постоянная, связанная с упругой постоянной (жесткостью) соотношением $C = \beta a$. Предполагаем, что силовые постоянные для всех пар атомов совпадают (см. рис. 5.8).

Воспользовавшись законом Ньютона, запишем уравнения движения:

$$M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n});$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}).$$

С учетом того, что колебания атомов разных масс могут происходить с различными амплитудами u_1 и u_2 , решение этих уравнений будем искать в виде бегущих волн типа

$$u_{2n} = u_1 \exp[i(2n\kappa a - \omega t)]; \quad u_{2n+1} = u_2 \exp[i(2n+1)\kappa a - \omega t].$$

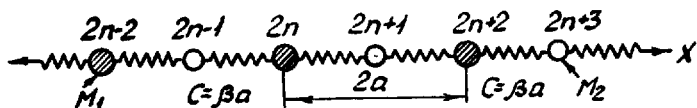


Рис. 5.8. Двухатомная линейная цепочка. В элементарной ячейке параметра $2a$ содержится два атома массы M_1 и M_2 . Жесткость пружинки C

Подставляя эти решения в уравнение (5.46) и сокращая общий множитель $\exp[i(2\pi\kappa a - \omega t)]$ в каждом из уравнений, приходим к системе уравнений относительно u_1 и u_2 :

$$\begin{aligned} (2\beta - M_1 \omega^2) u_1 - 2\beta \cos \kappa a \cdot u_2 &= 0; \\ -2\beta \cos \kappa a \cdot u_1 + (2\beta - M_2 \omega^2) u_2 &= 0. \end{aligned} \quad (5.48)$$

Эта система однородных уравнений имеет решение, если обращается в нуль детерминант:

$$\begin{vmatrix} (2\beta - M_1 \omega^2) & (-2\beta \cos \kappa a) \\ (-2\beta \cos \kappa a) & (2\beta - M_2 \omega^2) \end{vmatrix} = 0. \quad (5.49)$$

Отсюда получаем уравнение, связывающее частоту ω и волновое число κ :

$$\omega^4 - 2\beta \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \omega^2 + \frac{4\beta^2}{M_1 M_2} \sin^2 \kappa a = 0. \quad (5.50)$$

Корни этого биквадратного уравнения

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \kappa a}. \quad (5.51)$$

Отрицательные значения κ не имеют физического смысла, поэтому нас будут интересовать только положительные значения. Тогда из (5.51) следует, что *каждому волновому числу κ соответствуют два значения ω , а следовательно, и две моды колебаний типа (5.47)*. Воспользовавшись граничными условиями Борна—Кармана (условиями цикличности) $u_{2n+2N} = u_{2n}$ или $u_{(2n+1)+2N} = u_{2n+1}$, найдем допустимые значения волновых чисел κ . Условие цикличности $u_{2n+2N} = u_1 \exp i[(2n+2N)\kappa a - \omega t] = u_1 \exp i(2n\kappa a - \omega t) \exp i2N\kappa a$ выполняется, если $\exp(i2N\kappa a) = 1$, что возможно в случае $2N\kappa a = 2\pi m$ при целом m . Отсюда

$$\kappa = \frac{2\pi}{2a} \frac{m}{N}. \quad (5.52)$$

Ввиду того, что κ встречается только в выражениях типа $\exp(i2n\kappa a)$, то ничего не изменится, если κ к волновому числу κ добавить величину, кратную $2\pi/(2a)$. Следовательно, изменения κ можно ограничить интервалом

$$-\frac{\pi}{2a} \leq \kappa \leq +\frac{\pi}{2a}. \quad (5.53)$$

Из (5.52) и (5.53) легко видеть, что число допустимых неэквивалентных значений κ в интервале (5.53) ограничено пределами $-N/2 \leq m \leq N/2$ и равно N — числу элементарных яче-

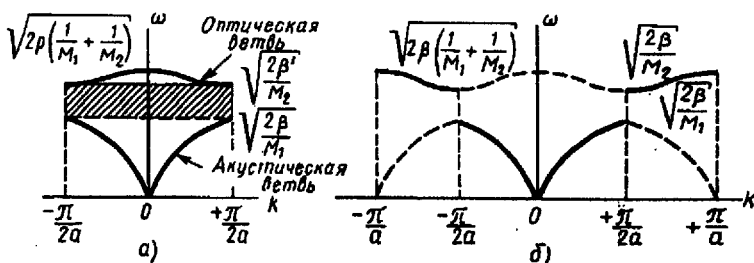


Рис. 5.9. Дисперсионные кривые для двухатомной линейной цепочки: а — приведенная, б — расширенная зона Бриллюэна

ек в цепочке. Так как каждому значению k соответствует две моды колебаний, то полное число нормальных мод в интервале (5.53) равно числу степеней свободы в системе, т. е. $2N$. Интервал (5.53) является приведенной зоной Бриллюэна для двухатомной цепочки.

Итак, решение задачи о колебаниях атомов двух сортов в цепочке приводит к двум кривым зависимости ω от k , которые получили название *двух ветвей закона дисперсии*. Ветви в приведенной зоне Бриллюэна изображены на рис. 5.9 для случая $M_1 > M_2$. На этом же рисунке приведена расширенная зона Бриллюэна, для которой интервал изменений волновых чисел $(-\pi/a \leq k \leq +\pi/a)$ такой же, как для линейной цепочки из одинаковых атомов и, как мы увидим в дальнейшем, для описания электронных состояний. Представление зависимости ω от k в расширенной зоне эквивалентно ее представлению в приведенной зоне, поскольку, как мы говорили выше, добавление к волновому числу k из интервала (5.53) величины $(2\pi/2a)$ не изменяет вида решения.

Нижнюю кривую на рис. 5.9 называют *акустической ветвью*, верхнюю — *оптической*. Заметим, что во всем интервале изменений волновых чисел k частота оптических колебаний больше частоты акустических. Для выяснения происхождения названия ветвей рассмотрим поведение частоты колебаний при малых значениях k и при $k = \pm\pi/(2a)$. При малых $ka \ll 1$ в выражении (5.50) разложим $\sin^2 ka$ в ряд Маклорена ($\sin^2 ka \approx k^2 a^2$) и ограничимся первым членом разложения. Воспользовавшись свойствами корней квадратного уравнения $x^2 + px + q = 0$ ($x_1 + x_2 = -p$, $x_1 x_2 = q$), а также тем, что частота колебаний оптической ветви слабо изменяется вблизи $k=0$, найдем корни уравнения (5.50):

$$\omega_1 = \sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (\text{оптическая ветвь}), \quad (5.54)$$

$$\omega_2 = \left(a \sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}} \right) \cdot \kappa \quad (\text{акустическая ветвь}). \quad (5.55)$$

Сравнивая выражение (5.55) с (5.25), можно сделать заключение, что зависимость $\omega = \omega(\kappa)$ описывает здесь ветвь продольных акустических колебаний, которая, как и в случае монокристаллической цепочки, приближается к нулю пропорционально κ . Значение скорости звука для этой ветви в случае длинных волн дается выражением

$$v_{зв} = a \sqrt{2\beta / (M_1 + M_2)}. \quad (5.56)$$

При малых κ фазовая и групповая скорости совпадают: $v_{ф} = v_{гр} = v_{зв}$. Если $M_1 = M_2$, то выражение (5.56) переходит в выражение для скорости звука $v_{зв} = a \sqrt{\beta / M} = \sqrt{C / \rho}$ монокристаллической цепочки с линейной плотностью $\rho = M/a$.

При $\kappa = \pm \pi / (2a)$, т. е. на границах зоны Бриллюэна, частота достигает значения $\omega_2 = \sqrt{2\beta / M_1}$, кривая становится положительной и групповая скорость обращается в нуль, т. е. нижняя ветвь ведет себя аналогично кривой для одноатомной цепочки. Из сказанного ясно, почему нижняя ветвь получила название акустической.

Вторая ветвь начинается при $\kappa = 0$ от максимального значения частоты $\omega_1 = \sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$, которая с ростом κ

опускается вниз, достигая при $\kappa = \pm \pi / (2a)$ значения $\sqrt{2\beta / M_2}$. Эту ветвь называют оптической, так как длинноволновые оптические моды в ионных кристаллах могут взаимодействовать с электромагнитным излучением. При $\kappa \rightarrow 0$ фазовая скорость оптических колебаний $v_{ф} = \omega_1 / \kappa \rightarrow \infty$, а групповая $v_{гр} = d\omega / d\kappa = 0$.

Как видно из рис. 5.9, две ветви разделены полосой запрещенных частот (на рисунке она заштрихована), т. е. в области $\sqrt{2\beta / M_1} < \omega < \sqrt{2\beta / M_2}$ уравнения движения (5.46) не имеют решения. Однако если в цепочке заменить, например, один или несколько атомов массы M_2 на атомы массы M_1 , т. е. ввести в структуру дефекты, то в запрещенной области частот появятся решения, которые называют *локальными модами*. Если в уравнении (5.50) положить $M_1 = M_2 = M$, то решение примет вид

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M} (1 \pm \cos \kappa a)$$

или

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \cdot \cos \frac{\kappa a}{2}; \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \cdot \sin \frac{\kappa a}{2}.$$

Решение с синусом совпадает с решением для моноатомной цепочки, а решением с косинусом, как легко видеть (опять-таки в силу того, что добавление к волновому числу κ величины π/a ничего не изменяет), можно пренебречь, так как каждому ω_1 будет соответствовать мода, уже полученная для ω_2 и ширины запрещенной полосы $\Delta = (\sqrt{2\beta/M_2} - \sqrt{2\beta/M_1})$ при $M_1 = M_2$ обращается в нуль. Таким образом, при $M_1 = M_2$ полоса запрещенных частот исчезает.

Выясним физический смысл различия между акустическими и оптическими модами колебаний атомов в цепочке. Для этого сравним между собой отношение амплитуд колебаний u_1/u_2 и фазы колебаний соседних атомов в одной и другой ветвях. При малых значениях κ (т. е. при $\kappa a \ll 1$) с учетом (5.47) и после подстановки решения (5.55) при $\kappa = 0$ в уравнение (5.48) получим

$$\left(\frac{u_{2n}}{u_{2n+1}} \right)_{\text{ак}} = \left(\frac{u_1}{u_2} \right)_{\text{ак}} = 1. \quad (5.57)$$

Отсюда следует, что колебания соседних атомов в цепочке происходят в фазе (вместе с их центром масс) и имеют одинаковую амплитуду, т. е. ячейки смещаются как одно целое. Такой тип колебаний характерен для акустической волны (рис. 5.10). На рис. 5.10, 5.11 и на следующих для наглядности приведены как продольные, так и поперечные колебания атомов одномерной цепочки.

Если в уравнение (5.48) подставить решение (5.54) для оптической ветви колебаний при $\kappa = 0$, то

$$u_1/u_2 = -M_2/M_1, \quad (5.58)$$

т. е. атомы в ячейке колеблются в противоположных направлениях (в противофазе), а центр масс каждой ячейки, содержащий атомы двух сортов, остается на месте (рис. 5.11), поскольку, как это следует из (5.58), амплитуда смещения центра масс

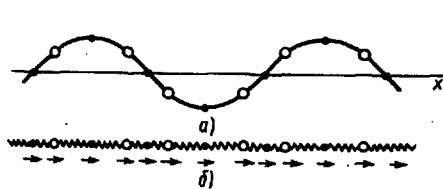


Рис. 5.10. Колебания атомов, соответствующие акустической моде при $\kappa = 0$: а — поперечные, б — продольные колебания.

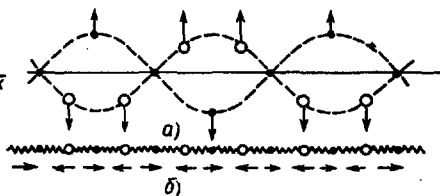


Рис. 5.11. Длинноволновые оптические моды колебаний; движение атомов с массой M_1 и M_2 сдвинуты по фазе на 180° : а — поперечные, б — продольные колебания

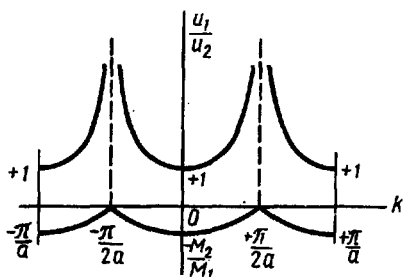


Рис. 5.12. Зависимость $\frac{u_1}{u_2}$ от волнового числа k : верхние кривые — акустическая, нижние — оптическая ветви

атомов в ячейке $u_1 M_1 + u_2 M_2 = 0$. При длинноволновых оптических колебаниях атомы массы M_1 образуют решетку, движущуюся как целое, и точно так же движется как целое подрешетка, образованная атомами массы M_2 .

Для того чтобы выяснить характер движения атомов вблизи границы зоны Бриллюэна при $k = \pi/(2a)$, построим зависимость отношения амплитуд u_1/u_2 от волнового числа k для акустической и оптической ветвей (рис. 5.12).

Как видно из рис. 5.12, при приближении к границе зоны отношение амплитуд для акустической ветви стремится к бесконечности, что означает уменьшение амплитуды колебаний легких атомов, при этом, как и при малых значениях k , соседние атомы колеблются в фазе (положительные значения отношения u_1/u_2). При $k = \pi/(2a)$ амплитуда колебаний легких атомов становится равной нулю, а тяжелые атомы массы M_1 колеблются со сдвигом по фазе 180° по отношению к соседним тяжелым же атомам (рис. 5.13, а).

Для оптической ветви отношение u_1/u_2 при приближении к значению $k = \pi/(2a)$ стремится к нулю, соседние атомы колеблются в противофазе (отрицательные значения отношения u_1/u_2), как и при малых значениях k . При $k = \pi/(2a)$ отношение $u_1/u_2 = 0$, в этом случае движутся только легкие атомы массы M_2 с амплитудой u_2 и сдвигом по фазе на 180° по отношению к соседним легким атомам (рис. 5.13, б).

Таким образом, во всем интервале волновых чисел от 0 до $\pi/(2a)$ в цепочке, состоящей из атомов двух сортов, происходит разделение колебаний на акустическую и оптическую ветви, при этом для акустических мод атомы обоих типов движутся в волне сжатия вместе (в фазе). Для оптических мод колебаний соседние атомы движутся в противофазе.

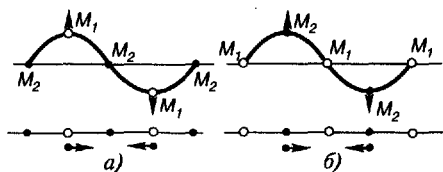


Рис. 5.13. Движение атомов в двухатомной цепочке для случая $k = \frac{2\pi}{a}$
а — акустическая, б — оптическая ветви

Если рассматривать оптические колебания при малых значениях κ (длинные волны) и считать заряды атомов поочередно различными, то их колебания в противофазе вызовут смещение ионов, которые приведут к изменению электрического дипольного момента ячейки. В результате вдоль цепочки будет распространяться волна электрической поляризации с волновым числом κ . Покажем, что оптические колебания возникают при инфракрасных частотах и их можно возбудить инфракрасным излучением.

Пусть кристалл NaCl, который состоит из ионов Na^+ и Cl^- , помещен в электрическое поле напряженности E , при этом направление поля совпадает с кристаллографическим направлением $[100]$ кубической элементарной ячейки. Под действием поля анионы Cl^- и катионы Na^+ будут смещаться в противоположных направлениях, что приведет к возникновению среднего дипольного электрического момента $P=N|Q|x=-E/(4\pi)$, откуда

$$E=-4\pi N|Q|x,$$

где N — плотность ионов; Q — заряд; x — смещение ионов под действием поля.

Между противоположно заряженными ионами действует сила кулоновского притяжения:

$$F=|Q|E=-4\pi N Q^2 x,$$

которая стремится возвратить ионы в исходное положение. Вводя ускорение d^2x/dt^2 и подставляя выражение для силы во второй закон Ньютона, получим уравнение

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + 4\pi N Q^2 x = 0, \quad (5.59)$$

где μ — приведенная масса пары ионов ($1/\mu=1/M_1+1/M_2$).

Это есть уравнение простого гармонического движения. Следовательно, заряды испытывают около положения равновесия колебания с частотой

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi Q^2 N}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.60)$$

где ω_p — ионно-плазменная частота, соответствующая частоте

$\omega_1 = \sqrt{2\beta(1/M_1+1/M_2)}$ оптической ветви при $\kappa=0$, если положить $\beta=1/2\mu\omega_p^2$.

Оценка ω_p приводит к значению, равному $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, эта частота попадает в инфракрасную область электромагнитного излучения. В ионных кристаллах оптические моды действительно активны в инфракрасной области. Это проявляется в поглощении и испускании инфракрасного излучения.