

ных из атомов инертных газов. У таких веществ, как Ag , CH_4 , энергия связи порядка 8 кДж/моль (2 ккал/моль). Для молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления, кипения и возгонки, а также сильная сжимаемость.

5. Связь в металлах осуществляется посредством электронов, находящихся между ионами кристаллической решетки, подобно тому как электроны осуществляют гомеополярную связь между ядрами в молекуле водорода. Разумеется, невозможно провести детальный количественный расчет в такой многочастичной системе, какой является металл. Приходится довольствоваться качественными соображениями. К металлам относятся элементы, атомы которых содержат внешние недостроенные оболочки. Электроны таких оболочек сравнительно слабо связаны с атомными ядрами. Они могут переходить и действительно переходят от одного ядра к другому. Если даже на пути перехода электрона встречается потенциальный барьер, электрон может сравнительно легко преодолеть его туннельным способом. В результате ядра металла лишаются своих внешних оболочек. Их электроны не привязаны к индивидуальным атомам, а *обществлены*, т. е. принадлежат всему кристаллу. Такие «свободные» электроны ведут себя подобно электронному газу. Из-за принципа Паули электроны не могут стоять на месте, а должны совершать оживленное движение — электронный газ в металле находится в состоянии вырождения (см. т. II, § 82).

Наличием свободных электронов объясняется высокая электрическая проводимость и теплопроводность металлов, специфический металлический блеск, особые механические свойства, позволяющие осуществлять ковку и штамповку.

Каждый ион кристаллической решетки металла заряжен положительно. Из-за этого между ионами действуют электрические силы отталкивания. Свободные электроны уравновешивают эти силы идерживают ионы в положениях равновесия. Всякий раз, когда ион выходит из положения равновесия, легкие и быстрые свободные электроны перераспределяются в пространстве так, что возникают силы, возвращающие ион в положение равновесия. Этим и обеспечивается устойчивость кристаллической решетки самого металла.

§ 56. Колебания атомов в одномерной прямолинейной цепочке

1. Для строгого обоснования допустимости и установления границ применимости сплошной модели твердого тела, использованной Дебаем в теории теплоемкости, надо, разумеется, рассмотреть задачу о колебаниях кристаллической решетки в последовательно атомистической постановке, как это сделали Борн и Карман. Рассмотрим этот вопрос на примере одномерной

прямолинейной цепочки атомов. Таким путем, конечно, мы не получим точных количественных результатов, пригодных для трехмерного тела, но сильно упростим исследование и в то же время сохраним самые существенные качественные результаты.

2. Допустим сначала, что все атомы цепочки одинаковы и в положениях равновесия находятся на одинаковых расстояниях a друг от друга. Учтем только силы, действующие на каждый атом цепочки, которые исходят от двух соседних атомов. Действием всех остальных атомов пренебрежем. Такое упрощение называется *приближением ближайших соседей*. Пусть атомы могут испытывать только продольные смещения из положений равновесия. Смещение n -го атома обозначим через ξ_n . Относительное смещение соседних атомов ($\xi_n - \xi_{n-1}$) будем считать малым по сравнению с «постоянной решетки» a . При смещении n -го атома относительно $(n-1)$ -го возникает сила $F_{n, n-1}$, действующая на него и направленная противоположно относительному смещению. При малых относительных смещениях ее можно считать квазиупругой, т. е. положить равной

$$F_{n, n-1} = -\kappa(\xi_n - \xi_{n-1}),$$

где «коэффициент упругости» κ для рассматриваемой цепочки есть величина постоянная. Полная сила, действующая на атом, будет

$$F_{n, n-1} + F_{n, n+1} = -\kappa(\xi_n - \xi_{n-1}) - \kappa(\xi_n - \xi_{n+1}) = \\ = \kappa(\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1}),$$

а уравнение движения имеет вид

$$m\ddot{\xi}_n = \kappa(\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1}), \quad (56.1)$$

где m — масса атома.

Нахождение общего решения уравнения (56.1) для очень большого числа атомов N — очень трудная задача. Для нахождения частного решения рассмотрим прежде всего случай, когда $N = \infty$, точнее, когда цепочка атомов бесконечно простирается в обе стороны. Цепочка обладает *трансляционной симметрией*, т. е. переходит сама в себя при сдвиге на любое целое число периодов a . Можно думать, что существует частное решение уравнения (56.1), отвечающее этому типу симметрии: все атомы совершают одинаковые гармонические колебания, но фазы этих колебаний сдвинуты на одну и ту же величину при переходе от каждого атома к соседнему с большим номером. Такое решение представляется бегущей монохроматической волной постоянной амплитуды

$$\xi = \xi_0 e^{i(\omega t - kx)}. \quad (56.2)$$

Особенность этой волны состоит в том, что аргумент x может принимать только дискретные значения $x_n = na$ ($n = \dots, -2$,

$-1, 0, +1, +2, \dots$). Если волновое число k заменить на $k = -(2\pi/a)p$, где p — любое целое число, то колебания всех атомов цепочки не изменятся. Поэтому, не нарушая общности, можно ограничить изменения k одним интервалом длины $2\pi/a$, называемым зоной Бриллюэна. В частности, интервал

$$-\pi/a \leq k \leq \pi/a \quad (56.3)$$

называется основной зоной Бриллюэна (1889—1969). При положительных k волна бежит вперед (вправо), при отрицательных — назад (влево). При таких k длина волны Λ (величина существенно положительная) может изменяться в пределах

$$\infty > \Lambda \geq 2a. \quad (56.4)$$

Таким образом, из-за дискретности структуры не имеет смысла говорить о распространении волн, длины которых меньше $2a$. Например, если бы положить $\Lambda = a$, то в этом случае смещения всех атомов в каждый момент времени были бы одинаковы, т. е. цепочка перемещалась бы как целое. А это эквивалентно длине волны $\Lambda = \infty$, входящей в интервал (56.4).

Найдем теперь условие, при котором волна (56.2) будет решением уравнения (56.1). Для этого замечаем, что $\ddot{\xi}_n = -\omega^2 \xi_n$. Подставляя это выражение в уравнение (56.1), найдем, что оно будет удовлетворено при условии

$$\omega^2 = \frac{\kappa}{m} (2 - e^{ika} - e^{-ika}) = 2 \frac{\kappa}{m} (1 - \cos ka).$$

Ограничиваюсь положительными значениями k , отсюда получаем

$$\omega = 2 \sqrt{\kappa/m} \sin(ka/2), \quad (56.5)$$

так как, конечно, частота ω существенно положительна.

3. Фазовая скорость волны равна

$$c = \omega/k = a \sqrt{\kappa/m} \frac{\sin(ka/2)}{ka/2}, \quad (56.6)$$

т. е. зависит от k , а значит, и от Λ . Следовательно, имеет место *дисперсия*, почему формула (56.5) и называется *дисперсионной*. Групповая скорость волны равна

$$u = d\omega/dk = a \sqrt{\kappa/m} \cos(ka/2). \quad (56.7)$$

При $ka = \pi$ (т. е. при $\Lambda = 2a$) она обращается в нуль. В этом случае волна не переносит энергию. Физическую причину этого легко уяснить при обращении к рис. 96. На нем стрелками представлены мгновенные смещения атомов для случая, когда $\Lambda = 2a$. В этом случае, как видно из рисунка, $\xi_{n-1} = \xi_{n+1} = -\xi_n$, так что уравнение (56.1) принимает вид

$$m\ddot{\xi}_n = -4\kappa\xi_n.$$

Оно показывает, что в рассматриваемом случае атомы как бы не связаны, а изолированы и каждый из них совершает гармоническое колебание с частотой $\omega = 2\sqrt{\kappa/m}$. Фазы колебаний соседних атомов сдвинуты на π . Поскольку силы взаимодействия

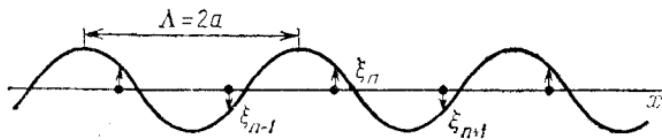


Рис. 96

любых двух соседних атомов, а также их смещения в любой момент времени равны и противоположны, работа атома 1 над атомом 2 в точности равна работе атома 2 над атомом 1. Это значит, что в приближении ближайших соседей передачи энергии от атома к атому не происходит. Что касается фазовой скорости c , то при $ka = \pi$ она будет

$$c = \omega/k = \frac{2\sqrt{\kappa/m}}{\pi/a} = 2\frac{a}{\pi}\sqrt{\kappa/m}.$$

Зависимость угловой частоты ω , а также фазовой и групповой скоростей от волнового числа k графически представлена

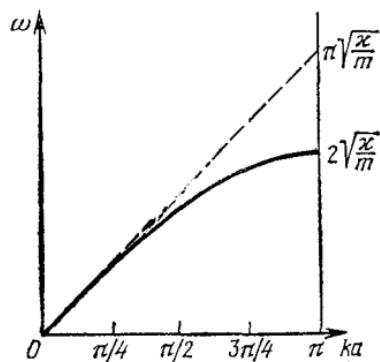


Рис. 97

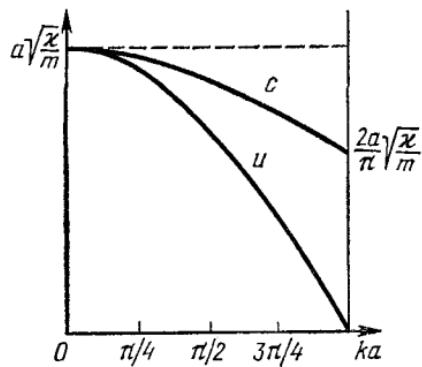


Рис. 98

на рис. 97 и 98. При малых k , т. е. для длинных волн, формула (56.5) переходит в $\omega = ka\sqrt{\kappa/m} = \text{const}$, а обе предельные скорости вырождаются в $c = v = a\sqrt{\kappa/m} = \text{const}$. В этом случае дисперсия пропадает и цепочка ведет себя как сплошная среда. Поэтому значение скорости $c = u$ может быть получено из формулы, которую дает теория упругости для скорости звука в стержне (см. т. I, § 81). Действительно, модуль Юнга E для цепочки следует определить с помощью формулы $F_{n,n-1} = E(\xi_n - \xi_{n-1})/a$, поскольку $(\xi_n - \xi_{n-1})/a$ есть относительное растяжение цепочки. А так как сила натяжения равна $F_{n,n-1} =$

$= \kappa(\xi_n - \xi_{n-1})$, то $E = \kappa a$. Роль же плотности играет величина $\rho = m/a$. Поэтому из формулы для скорости звука в стержне получается

$$u = c = \sqrt{E/\rho} = a \sqrt{\kappa/m},$$

как это и должно быть. Таким образом, в случае длинных волн ($\Lambda \gg a$) частота колебаний может быть вычислена по формулам, относящимся к непрерывной модели цепочки. Даже в случае самых коротких волн ($\Lambda = 2a$) ошибка, получаемая таким путем, не так уж велика: для ω получается величина $\pi \sqrt{\kappa/m}$, т. е. примерно в полтора раза больше правильного значения $2\sqrt{\kappa/m}$.

4. Движение цепочки в общем случае может быть представлено как наложение волн различных частот, распространяющихся вперед и назад. Конечно, всякая реальная цепочка ограничена. Обозначим число атомов в ней через n , тогда ее длина будет $l = (n-1)a$. Если атомы могут совершать только продольные колебания, то число степеней свободы цепочки будет n . Закрепим неподвижно крайние атомы. Этим число степеней свободы уменьшится на две и станет равным $n-2$. Частным решением уравнения (56.1) будет волна (56.2), распространяющаяся вперед ($k \geq 0$). Волна той же частоты, распространяющаяся назад, также будет решением. Следовательно, частным решением будет и суперпозиция таких двух волн:

$$\xi = \xi_0 e^{i(\omega t - kx)} + \eta_0 e^{i(\omega t + kx)} = e^{i\omega t} (\xi_0 e^{-ikx} + \eta_0 e^{ikx}).$$

Но так как крайние атомы закреплены, то в любой момент времени их смещения должны быть равны нулю. Значит, должно быть

$$\xi_0 + \eta_0 = 0, \quad \xi_0 e^{-ikl} + \eta_0 e^{ikl} = 0.$$

Из первого соотношения следует $\eta_0 = -\xi_0$. С учетом этого второе соотношение дает

$$e^{ikl} - e^{-ikl} = 0,$$

или

$$\sin kl = 0. \quad (56.8)$$

Таким образом, получается стоячая волна

$$\xi = \xi_0 e^{i\omega t} (e^{-ikx} - e^{ikx}) = -2i\xi_0 \sin kx e^{i\omega t} = 2\xi_0 \sin kx \sin \omega t, \quad (56.9)$$

причем

$$kl = N\pi \quad (N = 0, 1, 2, \dots, N_{\max}), \quad (56.10)$$

или

$$l = N \frac{\Lambda}{2},$$

т. е. на длине цепочки должно укладываться целое число полуволн. Каждой стоячей волне (56.9) соответствует собственное, или нормальное, колебание цепочки.

Максимальное значение N получается при максимальном значении $k = \pi/a$, т. е. $N_{\max} = l/a = n - 1$. Однако это значение, как и значение $N = 0$, следует исключить, так как им соответствуют такие значения k , при которых все атомы получают одинаковые смещения. А поскольку крайние атомы неподвижны, то и все прочие атомы были бы неподвижны. Следовательно, в цепочке с закрепленными концами может возбудиться всего $n - 2$ нормальных колебаний, что в точности равно числу степеней свободы цепочки. Общее движение цепочки с закрепленными концами может быть представлено наложением таких $n - 2$ нормальных колебаний.

Итак, для длинных волн действительно можно пользоваться *непрерывной моделью твердого тела*. Это и делается в теории Дебая для вычисления теплоемкости твердых тел при низких температурах, когда заметной энергией обладают только длинные волны. К тому же выводу можно прийти и в общем случае, рассматривая колебания трехмерной кристаллической решетки, состоящей из одинаковых частиц (одноатомное твердое тело). Только в таком трехмерном теле, если пренебречь анизотропией, к *продольным колебаниям*, рассмотренным выше для одномерной цепочки, добавляются еще две ветви *поперечных колебаний*, т. е. колебаний, перпендикулярных к волновому вектору \mathbf{k} и совершающихся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Число нормальных колебаний, как и число степеней свободы, утраивается.

5. До сих пор предполагалось, что кристалл состоит из *одинаковых* атомов. В случае кристаллов, элементарная ячейка которых содержит несколько *различных* атомов, добавляются колебания этих атомов относительно друг друга. Для качественного решения вопроса воспользуемся опять одномерной цепочкой, но состоящей из двух разных атомов, чередующихся друг с другом (рис. 99). Массы этих атомов обозначим через M и m ($M > m$), а их смещения из положений равновесия — через ξ_n и η_n соответственно. Как и раньше, проведем расчет в приближении ближайших соседей, т. е. примем во внимание силы вза-

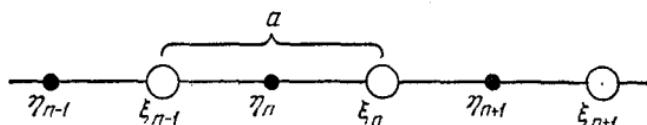


Рис. 99

действия только соседних атомов. На рис. 99 показано расположение атомов цепочки в положении равновесия. Под каждым атомом обозначено смещение его из этого положения. Применим к этому рисунку по аналогии с уравнением (56.1)

получаем

$$\begin{aligned} M\ddot{\xi}_n &= \kappa(\eta_{n-1} - 2\xi_n + \eta_n), \\ m\ddot{\eta}_n &= \kappa(\xi_{n+1} - 2\eta_n + \xi_n). \end{aligned} \quad (56.11)$$

Затем ищем частное решение этой системы уравнений в виде монохроматической бегущей волны

$$\xi_n = \xi_0 e^{i(\omega t - kna)}, \quad \eta_n = \eta_0 e^{i(\omega t - kna)}, \quad (56.12)$$

предполагая, что a меняется в интервале (56.3), причем под a теперь понимается расстояние между двумя соседними одинаковыми атомами. После подстановки в (56.11) получится

$$\begin{aligned} (M\omega^2 - 2\kappa) \xi_0 + \kappa(1 + e^{ik a}) \eta_0 &= 0, \\ \kappa(1 + e^{-ik a}) \xi_0 + (m\omega^2 - 2\kappa) \eta_0 &= 0. \end{aligned} \quad (56.13)$$

Исключение ξ_0 и η_0 дает

$$Mm\omega^4 - 2\kappa(M+m)\omega^2 + 2\kappa^2(1 - \cos ka) = 0,$$

откуда

$$\omega^2 = \frac{\kappa}{Mm} (M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos ka}). \quad (56.14)$$

Этой формулой и определяется спектр собственных частот колебаний цепочки. Из-за двойного знака перед квадратным корнем получаются две ветви частот.

Знаку минус соответствует частота $\omega_1 = \omega_1(k)$, знаку плюс — частота $\omega_2 = \omega_2(k)$. Ветвь $\omega_1 = \omega_1(k)$ называется *акустической* или *дебаевской*, ветвь $\omega_2 = \omega_2(k)$ — *оптической* или *борновской*. Обе ветви представлены на рис. 100. При малых k (длинные волны) частота ω_1 также мала и меняется линейно в зависимости от k . В этом случае, как видно из (56.13), $\xi_0 = \eta_0$, а потому $\xi_n = \eta_n$.

Это значит, что соседние атомы с массами M и m (и вообще все атомы, расположенные на отрезке, малом по сравнению с длиной волны) колеблются в *одинаковых фазах*. При таких колебаниях цепочка может быть аппроксимирована сплошной одномерной моделью.

Ветвь $\omega_2 = \omega_2(k)$ характеризуется тем, что для нее при $k \rightarrow 0$ ω_2 не стремится к нулю, а, наоборот, стремится к максимуму. При малых k каждое из уравнений (56.13) переходит в $M\xi_0 = -m\eta_0$, а потому $M\xi_0 = -m\eta_0$. Это значит, что в этом случае соседние атомы с массами M и m колеблются в *противоположных фазах*, т. е. происходит колебание одного атома относительно другого.

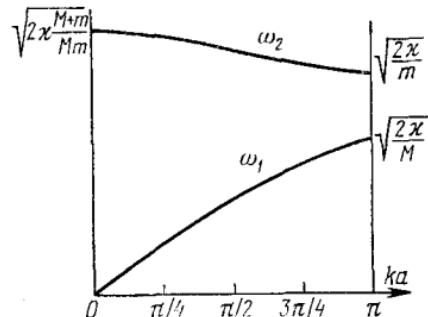


Рис. 100

6. В трехмерной кристаллической решетке, элементарная ячейка которой содержит s атомов, существуют $3s$ ветвей *нормальных колебаний*. Из них три ветви *акустические*: одной соответствуют *продольные* колебания, двум другим — *поперечные*. Остальные $3s - 3$ ветвей *оптические*. Частоты некоторых нормальных колебаний могут совпадать из-за симметрии решетки. Частоты акустических колебаний для длинных волн стремятся к нулю, для таких колебаний они пропорциональны волновому вектору. В этом случае соседние атомы элементарной ячейки движутся *синфазно*, и кристалл можно рассматривать как *сплошную среду*. Оптические колебания характеризуются высокими частотами, не обращающимися в нуль для бесконечно длинных волн. При оптических колебаниях происходят сильные смещения атомов элементарной ячейки относительно друг друга.

Рассеяние света на тепловых акустических волнах сопровождается изменением частоты, в этом состоит явление *Мандельштама — Бриллюэна* (см. т. IV, § 99, а также задачу 2 к § 57). Оптическая ветвь колебаний характеризуется частотами $v = \omega/2\pi \sim 10^{12} - 10^{13}$ Гц, они лежат в инфракрасной области спектра, почему и получили название *оптических*. Оптические колебания могут сопровождаться изменением электрических моментов элементарной ячейки (например, в случае кристалла NaCl, когда имеет место относительное смещение ионов Na^+ и Cl^-). Тогда возникают инфракрасные полосы поглощения и соответствующая им аномальная дисперсия в оптическом спектре кристалла. С инфракрасными колебаниями связано явление *комбинационного рассеяния света* (см. т. IV, § 100).

Понятно, что ввиду дискретности пространственной решетки волновой вектор \mathbf{k} , как и в одномерной цепочке, определен не однозначно. К нему можно прибавить произвольный вектор $2\pi\mathbf{K}$, чтобы фаза колебаний всех атомов $\omega t - \mathbf{kr}$ изменилась на $2\pi n$, где n — произвольное целое число (положительное или отрицательное). Физически такое изменение ни в чем не проявляется. Если $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — базисные векторы кристаллической решетки, то вектор \mathbf{K} определяется выражением

$$\mathbf{K} = n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*, \quad (56.15)$$

где n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа (положительные и отрицательные), а $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ — базисные векторы обратной решетки, т. е.

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3])}, \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{[\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1])}, \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2])} \quad (56.16)$$

(см. т. II, § 130, а также т. I, § 7). Минимальная область изменения вектора \mathbf{k} , которой можно ограничиться, чтобы представить любые колебания атомов решетки, называется *зоной Бриллюэна*. В частности, можно поступить так, чтобы точка $\mathbf{k} = 0$

в пространстве волновых векторов была точкой зеркальной симметрии. Тогда зону Бриллюэна называют *основной*. Вектор **K** (56.15) при любых целых числах n_1, n_2, n_3 принято называть *вектором обратной решетки*.

ЗАДАЧА

Почему формула (56.14) не переходит в формулу (56.5) при $M = m$?

§ 57. Фононы и квазичастицы

1. Внутреннее движение покоящегося тела может быть описано указанием движения каждой индивидуальной частицы, из которых состоит тело. Такой способ может быть назван *индивидуальным* описанием движения. Но возможен и *коллективный* способ, когда движение тела в целом рассматривается как результат наложения движений, в каждом из которых участвуют все частицы тела. Второй способ может обладать преимуществом в тех случаях, когда частицы тела взаимодействуют друг с другом. Тогда разложение полного движения тела на составляющие коллективные движения может быть произведено так, чтобы каждое составляющее коллективное движение могло быть возбуждено в отдельности. Если возбужденное движение тела не очень интенсивно, то оно всегда может быть разложено на плоские монохроматические волны различных частот, распространяющиеся в теле в различных направлениях практически независимо друг от друга. При увеличении интенсивности возбуждения наступают *нелинейные явления*. Однако если отступления от линейности не очень значительны, то по-прежнему можно пользоваться разложением на плоские монохроматические волны, но между отдельными волнами возникает взаимодействие.

Оба способа описания движения в классической физике принципиально равноправны. Но в квантовой физике преимущество отдается второму способу. Причина этого заключается в квантовании. Уже Дебай в теории теплоемкости твердого тела (см. § 54) с успехом подверг квантованию энергию стоячих монохроматических волн, на которые может быть разложено движение тела. В вопросе о теплоемкости проводить дальнейшее разложение стоячих волн на бегущие не обязательно, поскольку в этом случае интерес представляет энергия тела в состоянии статистического равновесия, а, например, не его импульс, который для покоящегося тела равен нулю в любой момент времени. Но при рассмотрении различных процессов в телах, даже при наличии локального статистического равновесия, надо перейти к разложению движения на бегущие волны и к их квантованию.

В соответствии с гипотезой де Броиля, подтвержденной опытными фактами, с каждой бегущей монохроматической волной