

Московский физико-технический институт  
Кафедра общей физики

Лекция 2:

КВАНТОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ РЕШЁТКИ.  
ТЕПЛОЁМКОСТЬ ТВЁРДЫХ ТЕЛ.

заметки к лекциям по общей физике

В.Н.Глазков

Москва

2018

В данном пособии представлены материалы по теме «Теплоёмкость твёрдого тела. Модель Дебая» из курса «Квантовая макрофизика» преподаваемого на кафедре общей физики МФТИ.

Пособие не претендует на полноту изложения материала и содержит основные сведения по этой теме курса. Для подробного изучения тем студентам рекомендуется обратиться к классическому курсу Ч.Киттеля «Введение в физику твёрдого тела» [1] и другим источникам. Основной материал по этой лекции содержится в главах 5, 6 книги Киттеля [1]. Краткое описание низкотемпературных свойств (в том числе теплоёмкости кристаллов) представлено в книге Побела [2].

Символом † отмечены необязательные разделы.

Основные понятия этой лекции:

1. Граничные условия и подсчёт числа колебаний.
2. Модель Дебая и модель Эйнштейна для теплоёмкости твёрдого тела.
3. Закон  $T^3$  Дебая.
4. Квантование колебаний решётки: фононы.

## Оглавление

Некоторые свойства упругих колебаний кристалла в общем случае.....	4
Граничные условия и подсчёт числа колебаний.....	5
Закреплённые и периодические граничные условия.....	5
Минимальный волновой вектор возбуждаемого колебания.....	7
Число колебаний в двумерном и трёхмерном случае.....	7
Плотность состояний.....	8
Дебаевское приближение и модель Эйнштейна.....	10
Теплоёмкость твёрдого тела.....	12
Энергия тепловых колебаний решётки.....	12
Теория теплоёмкости Эйнштейна.....	13
Теория теплоёмкости Дебая.....	15
Измерение теплоёмкости и примеры экспериментальных результатов.....	17
Релаксационный метод измерения теплоёмкости.....	17
Примеры экспериментальных кривых теплоёмкости и их сравнение модельными.....	21
Неупругое рассеяние на колебаниях решётки. Фононы. Квазиимпульс фононов.....	24
Квантовое рассмотрение задачи о колебаниях <sup>†</sup> .....	26
Элементы теории вторичного квантования для статистики Бозе.....	26
Преобразование гамильтониана цепочки атомов в гармоническом приближении.....	27
Амплитуда тепловых и квантовых колебаний атомов в кристалле.....	29

## Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела, , ,
- 2: Frank Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures, Springer, , 2007
- 3: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теоретическая физика т.7: Теория упругости, 1987
- 4: W. R. Gardner, J. K. Hoffer, and N. E. Phillips, Thermodynamic Properties of  $^4\text{He}$ . The hcp Phase at Low Densities, Phys. Rev. A, 7, 1029(1973)
- 5: Малков М.П. и др., Справочник по физико-техническим основам криогеники, , ,
- 6: , PPMS: Physical Property Measurement System,
- 7: Quantum Design, PPMS Heat Capacity Option User's Manual, Quantum Design, 11-th edition, 2004
- 8: D.R.Smith and F.R.Fickett, Low-Temperature Properties of Silver, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 100, 119(1995)
- 9: Einstein, Alber, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Waerme, Annalen der Physik, 22, 180(1907)
- 10: W.DeSorbo, Specific Heat of Diamond at Low Temperatures, Journal of Chemical Physics, 21, 876(1953)
- 11: A.Magnus, A.Hodler, Measurements of the specific heat of silver and of diamonds in high temperatures, Annalen der Physic, 80, 808(1926)
- 12: В.Н.Глазков, Методы изучения структуры и колебаний кристаллов, МФТИ, , 2016
- 13: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц,, Курс теоретической физики т.3: Квантовая механика. Нерелятивистская теория., , ,
- 14: Ч.Киттель, Квантовая теория твёрдых тел., , , 1967

## Некоторые свойства упругих колебаний кристалла в общем случае.

На предыдущей лекции мы рассмотрели задачи о спектре упругих колебаний в двух модельных системах: в цепочке одинаковых атомов и в цепочке атомов двух сортов. Мы видели, что упругое колебание может распространяться по кристаллу только если его частота и волновой вектор удовлетворяют определённому закону дисперсии, и что при наличии различных атомов в элементарной ячейке возникает несколько ветвей закона дисперсии. Качественно похожие спектры упругих колебаний наблюдаются и в более сложно устроенных трёхмерных кристаллах. Перечислим здесь некоторые из общих свойств упругих колебаний в кристалле.

В трёхмерном кристалле помимо продольных колебаний могут существовать и поперечные колебания, когда атомы колеблются в направлении перпендикулярном направлению распространения волны. Наличие поперечных колебаний — это свойство именно твёрдого тела, в котором атомы находятся в трёхмерных потенциальных ямах, создаваемых взаимодействием со своими соседями. В жидкостях и газах могут существовать только продольные упругие волны. Модельная задача о «шариках и пружинках» рассматривает только продольные колебания.

Для каждого типа колебаний (акустических или оптических) в трёхмерном кристалле возможны три поляризации колебаний. Для волн, распространяющихся в направлении оси симметрии кристалла, имеется одна продольно и две поперечно-поляризованные моды колебаний, для волн, распространяющихся в произвольном направлении, поляризации собственных мод колебаний могут быть смешанными (продольно-поперечными), но полное число возможных поляризаций остаётся неизменным. При этом силовые постоянные (и скорости звука) для различных поляризаций, вообще говоря, различаются<sup>1</sup>. В рамках нашего курса мы не будем учитывать это отличие.

Оптические моды колебаний возникают и в кристаллах, содержащих атомы только одного сорта. Например, оптическая мода возникает в модельной задаче о цепочке одинаковых атомов с чередующимися вдоль цепочки силовыми постоянными. Для возникновения оптической моды необходимо и достаточно, чтобы в примитивной элементарной ячейке кристалла было более одного атома (т. е., чтобы базис кристаллической структуры содержал более одного атома). Примером реального кристалла из атомов одного типа, в котором есть оптическая мода является алмаз (экспериментально измеренный спектр упругих волн в алмазе показан на рисунке 11).

В кристалле, примитивная элементарная ячейка которого содержит  $N$  атомов, возможно всего  $3N$  различных колебаний (множитель 3 связан с различными поляризациями)<sup>2</sup>. При

---

1 Скорости продольного и поперечного звука ищутся в рамках теории упругости (см. например [3]). Они различаются даже для изотропной среды:  $s_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}}$ ,  $s_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}}$ , где  $E$  — модуль Юнга,  $\rho$  — плотность среды и  $\sigma$  — коэффициент Пуассона (отношение поперечной и продольной относительной деформаций образца из данного материала). В частности, скорость продольного звука всегда больше:  $s_l > \frac{2}{\sqrt{3}}s_t$  [3]. В анизотропном кристалле скорости звука всех трёх поляризаций могут различаться.

2 Это утверждение фактически есть утверждение о сохранении в механической задаче числа уравнений при смене координат. Если рассматривать колебания каждого атома, то мы должны записать  $3N$  скалярных уравнений. Поэтому и при переходе к описанию на языке коллективных степеней свободы останется  $3N$  уравнений, каждое из которых (если они получатся независимыми, что и происходит для упругих волн)

этом 3 моды колебаний являются колебаниями акустического типа (с линейной асимптотой на малых волновых векторах, соответствующей хорошо известным продольным и поперечным звуковым волнам), а  $3(N-1)$  мод являются колебаниями оптического типа. В акустических модах в пределе  $k \rightarrow 0$  примитивная ячейка колеблется как целое, классификация оптических мод для большого числа атомов в примитивной ячейке сложна и мы ее рассматривать не будем.

В рассмотренных модельных одномерных задачах законы дисперсии  $\omega(k)$  получались монотонными (на полуоси), а для двухатомной цепочки оптическая и акустическая ветви не пересекались по частоте. Это не является общим свойством кристалла. Например, во многих реальных системах наблюдается немонотонное поведение закона дисперсии. Такое немонотонное поведение возникает и в модельных задачах при учёте взаимодействия с более далёкими соседями. Также не является общим свойством уменьшение частоты оптической моды с ростом волнового вектора. Так как в трёхмерном кристалле закон дисперсии  $\omega(\vec{k})$  – это, вообще говоря, некоторая четырёхмерная поверхность, то нет общего запрета на то, чтобы одной частоте соответствовала акустическая мода, распространяющаяся в одном направлении, и оптическая мода, распространяющаяся в другом направлении. Пример экспериментально наблюдаемого в алмазе пересечения акустической и оптической мод разных поляризаций показан на рисунке 11. Но мы постараемся избежать рассмотрения таких экзотических систем в рамках общего курса.

## Граничные условия и подсчёт числа колебаний.

### Закреплённые и периодические граничные условия.

Для многих задач физики твёрдого тела оказывается важным вопрос о том, сколько различных типов колебаний может существовать в данном интервале частот или волновых векторов. Подчеркнём, что этот вопрос не имеет отношения к квантовым свойствам колебаний — он по сути полностью эквивалентен вопросу о том, сколько различных колебаний может быть возбуждено в оптическом резонаторе Фабри-Перо<sup>3</sup>.

Всякое *реальное* твёрдое тело как-то закреплено в пространстве. Мы ранее нашли<sup>4</sup> условия (закон дисперсии), при которых в неограниченном по размеру кристалле могут распространяться упругие волны. В реальном теле это необходимо дополнить граничными условиями на границе тела. Это полностью эквивалентно известным задачам оптики и электродинамики о резонаторах: в неограниченном пространстве могут распространяться электромагнитные волны произвольных длин волн, но в условии ограничения геометрии из-за учёта граничных условий на стенках резонатора внутри резонатора оказываются разрешёнными только некоторые длины волн.

В то же время, нас интересуют твёрдые тела достаточно большого размера, физические свойства которых определяются не их поверхностью, а объёмом. Поэтому естественно ожидать, что от выбора граничных условий физически значимые ответы зависеть не будут и граничные условия и форму тела можно выбирать из соображений математического удобства.

Наиболее часто используют два вида граничных условий: *закреплённые граничные условия*, когда смещение на границе тела равно нулю, и *периодические граничные условия*, когда

---

описывает одно из колебаний.

3 Аналогичное вычисление числа колебаний делалось при выводе спектра абсолютно чёрного тела (формулы Планка).

4 Конечно, в простейшей модели.

смещения на противоположных границах тела одинаковы. Закреплённые граничные условия соответствуют жёсткой фиксации тела «в тисках». Периодические граничные условия позволяют «замостить» пространство с сохранением типа колебаний и в каком-то смысле позволяют легко масштабировать полученные результаты. Периодические граничные условия являются, как правило, более удобными для вычислений<sup>5</sup> и мы будем, как правило, использовать их.

Покажем на простом одномерном примере что, действительно, в обоих случаях число возможных различных колебаний одинаково. Рассмотрим одномерную однородную цепочку из  $N$  атомов с межатомным расстоянием  $a$ . Так как мы рассматриваем такую цепочку как «кристалл», то надо выделить элементарную ячейку — для удобства возьмём в качестве ячейки отрезок длиной  $a$ , в котором наш атом располагается посередине. Длина этого «кристалла»  $L = aN$ . Как обычно, для одномерной цепочки ограничиваемся продольными колебаниями. Мы знаем из решения этой задачи, что в цепочке могут распространяться продольные упругие волны, смещение атома в  $j$ -ой позиции с координатой  $x_j = j \cdot a$  в такой волне описывается уравнением  $u(x_j, t) = u_0 e^{i(kx_j - \omega t)}$ .

Периодические граничные условия требуют, чтобы совпали смещения на границах «кристалла»:  $x_{лев} = a/2$  и  $x_{прав} = Na + a/2$  (это соответствует выбору элементарной ячейки в центре которой находится узел решётки, соответственно край кристалла, определяемый по границе крайней ячейки, оказывается на полпериода левее левого узла и на полпериода правее правого узла)  $u(a/2, t) \equiv u(Na + a/2, t)$ .

Такое соотношение смещений эквивалентно условию  $1 = e^{ikL} = e^{ikaN}$ . Для выполнения этого условия необходимо, чтобы  $kaN = 2\pi p$  и  $k = \frac{2\pi p}{a N}$ , где  $p$  пробегает значения от 0 до  $N-1$  (при больших значениях получаются волновые вектора, отличающихся от уже перечисленных на вектор обратной решётки). Всего возможно  $N$  значений<sup>6</sup> волнового вектора, которые могут быть перераспределены в первую зону Бриллюэна

$k = 0; \pm \frac{2\pi}{Na}; \pm \frac{2\pi}{Na} \cdot 2; \pm \frac{2\pi}{Na} \cdot 3; \dots; \pm \frac{2\pi}{Na} \cdot p; \dots; + \frac{\pi}{a}$  (считаем здесь для простоты  $N$  чётным и  $-N/2 < p \leq N/2$ ). Разрешённые значения волнового вектора оказываются равномерно

распределены и на интервал  $\Delta K$  в  $k$ -пространстве приходится  $\Delta N = \frac{\Delta K}{2\pi/L} = \frac{\Delta K \cdot L}{2\pi}$  различных колебаний.

При выборе закреплённых граничных условий мы должны потребовать, чтобы на границах «кристалла» были узлы колебаний  $u(a/2, t) = u(Na + a/2, t) = 0$ . При этом от набора решений в виде бегущих волн естественно перейти к решениям уравнения динамики в форме стоячих волн<sup>7</sup>. Существует два семейства таких решений:  $u_1(j, t) = u_0 \cos(kx_j) e^{-i\omega t}$  и

5 Это чисто техническое удобство связанное со следующим. Как будет показано на примере ниже, при использовании закреплённых граничных условий ищутся решения в виде стоячих волн и волны с волновыми векторами  $\vec{k}$  и  $-\vec{k}$  оказываются линейно зависимы. Это вынуждает при вычислениях ограничивать область  $k$ -пространства так, чтобы посчитать каждое колебание единожды: например сектором  $k_x > 0$ . Для периодических же граничных условий решения с волновыми векторами  $\vec{k}$  и  $-\vec{k}$  являются физически разными и, следовательно, при вычислениях можно «автоматически» рассматривать всё  $k$ -пространство (или всю первую зону Бриллюэна).

6 Опять отметим, что число разрешённых граничными условиями значений волнового вектора (то есть число независимых колебаний данной поляризации), естественно, совпадает с числом частиц в системе, в полном соответствии со сделанным ранее замечанием о сохранении числа уравнений.

7 Любая суперпозиция решений линейного дифференциального уравнения (в том числе уравнения динамики) является его решением. По виду спектра  $\omega(k) = \omega(-k)$ , пользуясь далее тем, что

$u_2(j, t) = u_0 \sin(kx_j) e^{-i\omega t}$ . При выборе решений такого вида решения с волновым векторами  $k$  и  $-k$  не являются более линейно независимыми (какими были решения в виде бегущих волн), поэтому необходимо ограничиться только положительными  $k$ . Соответственно, физически различимые волновые вектора находятся теперь в интервале  $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ . Для математического удобства сместим начало отсчёта координаты так, чтобы левая граница «кристалла» лежала в точке  $x=0$ . Тогда требование узла колебаний на левой границе оставляет только второе семейство решений (с синусом), а требование узла колебаний на правой границе даёт условие на волновой вектор  $kaN = \pi p$  и  $k = \frac{\pi}{a} \frac{p}{N}$ , где  $p$  пробегает значения от 1 до  $N$  (решение с  $k=0$  получается физически бессмысленным, так как при этом получаем нулевую амплитуду смещения во всем «кристалле»). Также как и для периодических граничных условий оказывается возможно всего  $N$  значений волнового вектора  $k = \frac{\pi}{Na}; \frac{\pi}{Na} \cdot 2; \frac{\pi}{Na} \cdot 3; \dots; \frac{\pi}{Na} \cdot p; \dots; \frac{\pi}{a}$ . На интервал  $\Delta K$  в  $k$ -пространстве приходится  $\Delta N = \frac{\Delta K}{\pi/L} = \frac{\Delta K \cdot L}{\pi}$  различных колебаний. Отличие в два раза связано с тем, что интервалы возможных значений волнового вектора также отличаются вдвое.

### Минимальный волновой вектор возбуждаемого колебания.

Отметим важное следствие: в теле конечных размеров для колебаний существует минимально возможный волновой вектор  $k_{min} \sim \frac{\pi}{L}$ , где  $L$  — характерный размер образца. Колебания с меньшим волновым вектором возбуждаться не могут. Соотношение для  $k_{min}$  является оценочным, точный ответ зависит от граничных условий (в рассмотренном примере периодических и закреплённых граничных условия результат для минимального волнового вектора отличается в два раза) и формы образца.

### Число колебаний в двумерном и трёхмерном случае.

Рассмотрим фрагмент кристалла с кубической решёткой<sup>8</sup>, имеющий форму куба со стороной  $L$ , пусть в этом кристалле возбуждаются только колебания какого-то определённого типа и поляризации. Потребуем выполнения периодических граничных условий для упругих волн, описывающих эти колебания:

$$u(x, y, z, t) = u(x+L, y, z, t) = u(x, y+L, z, t) = u(x, y, z+L, t) .$$

Эти граничные условия накладывают следующие требования на компоненты волнового вектора:  $k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{2\pi}{L} \cdot 2; \dots; \pm \frac{\pi}{a}$ . В  $k$ -пространстве концы разрешённых волновых векторов, отложенных из начала координат, образуют кубическую решётку со стороной  $\frac{2\pi}{L}$ . Число узлов этой решётки в точности соответствует числу атомов в кристалле.

---


$$e^{i(kx-\omega t)} \pm e^{i(-kx-\omega t)} = \begin{cases} 2\cos(kx)e^{-i\omega t} \\ 2\sin(kx)e^{-i\omega t} \end{cases}, \text{ получаем искомое.}$$

<sup>8</sup> Требование кубической решётки делается нами для упрощения, чтобы получалась простая структура в  $k$ -пространстве. Основной результат этих рассуждений (объём  $k$ -пространства на колебание) от этого упрощения не зависит.

На одно колебание приходится объём  $k$ -пространства, равный  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$ , где  $V$  — объём тела. На объём  $d^3k$  в  $k$ -пространстве приходится  $dN = \frac{V d^3k}{(2\pi)^3}$  возможных колебаний. Аналогично в двумерном случае на площадь  $d^2k$  в  $k$ -пространстве приходится

$$dN = \frac{S d^2k}{(2\pi)^2} \text{ колебаний.}$$

Подчеркнём, что подсчёт числа колебаний в элементе  $k$ -пространства оказывается таким образом отнюдь не квантовой задачей — это просто следствие наложенных граничных условий.

## Плотность состояний.

Часто бывает удобно учитывать число колебаний, приходящееся не на некоторый объём  $k$ -пространства, а на интервал частот  $d\omega$  (или на интервал энергий  $dE$ ). В частности, это важно в тех задачах, где важна только частота колебаний. Для описания этой величины вводят функцию плотности состояний  $D(\omega)$ , по определению которой число колебаний  $dN$  в интервале частот  $d\omega$  есть  $dN = D(\omega)d\omega$ .

Вычисление функции плотности состояний в трёхмерном случае является сложной задачей, особенно при наличии нескольких ветвей в спектре и учёте анизотропии. Достаточно просто оказывается вычислить функцию плотности состояний для однородной одномерной цепочки атомов. Спектр этой модельной системы состоит из единственной ветви с законом дисперсии

$$\omega = \omega_{\max} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|, \text{ где } \omega_{\max} = \frac{2s}{a}. \text{ Будем исходить из периодических граничных условий,}$$

тогда  $\frac{dN}{d\omega} = \frac{L}{2\pi}$  и каждому значению частоты соответствуют два вида колебаний с противоположными волновыми векторами. Далее прямолинейно вычисляем:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = 2 \cdot \frac{dN}{dk} \cdot \frac{1}{\left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k>0}} = 2 \cdot \frac{L}{2\pi} \cdot \frac{1}{\omega_{\max} \frac{a}{2} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)} = \frac{2L}{\pi a \omega_{\max}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}} = \frac{2L}{\pi a} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

Множитель «2», возникающий во втором равенстве связан с учётом положительных и отрицательных значений волнового вектора: одновременно с введением этого множителя мы ограничились только одной полуосью, что использовалось для исключения модуля и однозначного выражения косинуса через синус. Отметим, что если стартовать из закреплённых граничных условий получится тот же ответ: в наборе решений с закреплёнными границами изначально есть только положительные  $k$ , так что множителя «2» не будет, однако одновременно с этим для закреплённых граничных условий плотность состояний в  $k$ -пространстве на положительной полуоси вдвое больше.

Плотность состояний имеет особенность (расходимость) при  $\omega = \omega_{\max}$ . Такие особенности всегда возникают в точках, где закон дисперсии имеет горизонтальную производную (и групповая скорость обращается в ноль). Однако плотность состояний, несмотря на возможное наличие особенностей, по определению является интегрируемой функцией. Для трёхмерного кристалла  $\int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) d\omega = 3N$ , где  $N$  — число атомов в образце, а множитель 3 описывает три возможные поляризации.

Зависимость плотности состояний от частоты в модели одномерной однородной цепочки



представлена на рисунке 1. В реальных соединениях даже с простой решёткой плотность состояний может оказаться сложной функцией, пример экспериментально измеренной плотности состояний<sup>9</sup> для алюминия показан на рисунке 2.

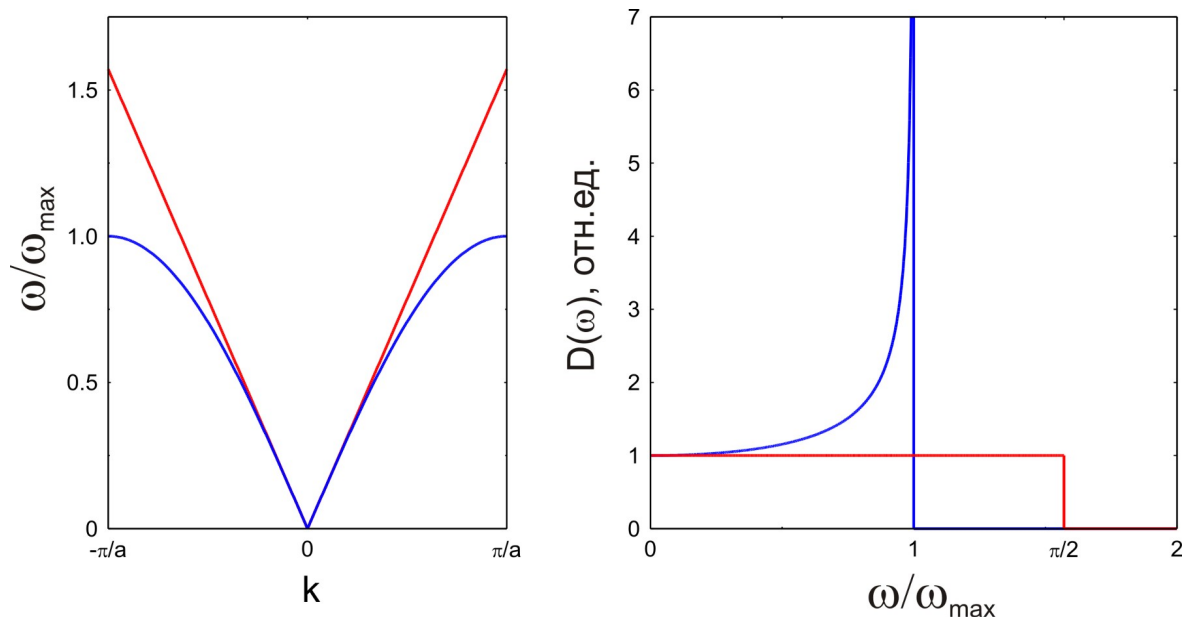


Рисунок 1: Слева: сравнение спектра колебаний однородной цепочки атомов (синяя кривая) и модельного спектра в дебаевском приближении (красная). Справа: плотность состояний для упругих колебаний одномерной системы в модели однородной цепочки (синяя кривая) и в дебаевском приближении (красная кривая).

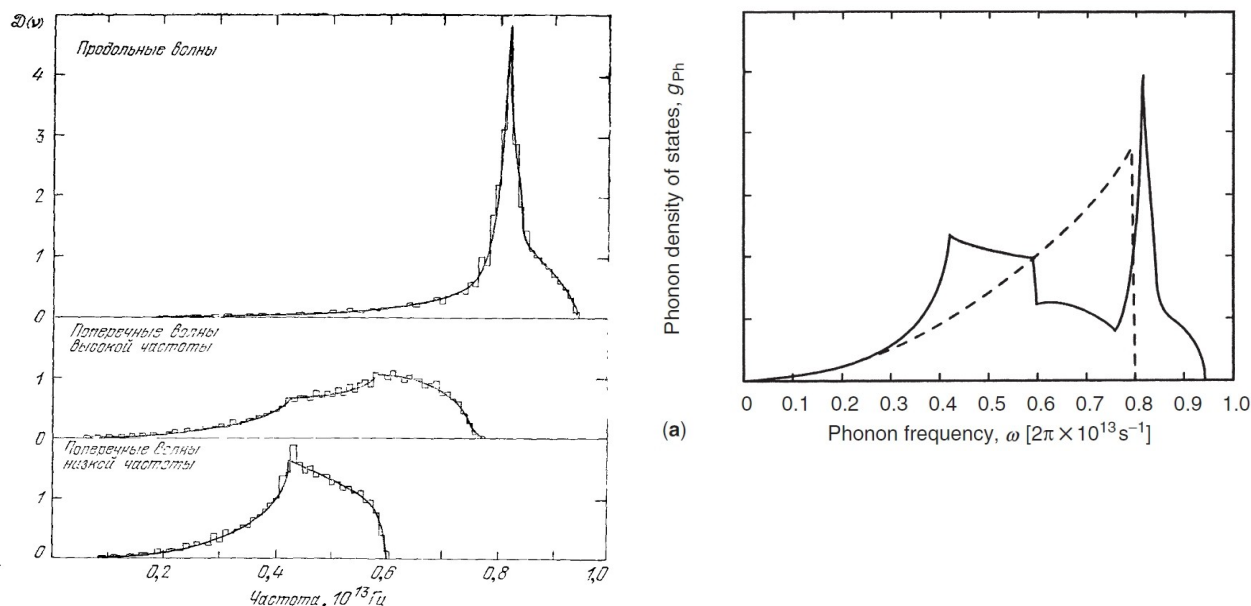


Рисунок 2: (Слева) Вычисленные по измеренным спектрам упругих волн зависимости плотности состояний от частоты для разных поляризаций упругих волн в кристалле алюминия. Из книги [1]. (Справа) Сводный график реальной плотности состояний для упругих колебаний в алюминии в сравнении с моделью Дебая с температурой Дебая 382K (пунктир). Из книги [2].

<sup>9</sup> Точнее, плотности состояний восстановленной по измеренным спектрам упругих волн.

## Дебаевское приближение и модель Эйнштейна.

Вычисление точного вида функции плотности состояний в общем случае может оказаться сложной задачей. Эта функция может иметь особенности, состоять из нескольких участков, соответствующих акустическим и оптическим ветвям спектра (см. рисунок 2). Поэтому удобно для качественного и полуколичественного анализа пользоваться некоторыми приближениями.

Для многих случаев при рассмотрении оптических колебаний можно считать эту ветвь полностью «плоской», а частоту колебаний — не зависящей от волнового вектора. Как мы видели ранее, в модели двухатомной цепочки оптическая ветвь является тем более «плоской», чем больше различие масс лёгкого и тяжёлого атомов. Такая модель, в которой все оптические колебания данного типа и поляризации заменяются на  $N$  колебательных мод одной частоты ( $N$  — число примитивных элементарных ячеек в образце), называется моделью Эйнштейна. Плотность состояний в модели Эйнштейна  $D(\omega) = N \delta(\omega_0)$

При рассмотрении акустических мод оказывается удобным заменить реальный закон дисперсии линейным для всех значений длины волнового вектора  $\omega = sk$ , где  $s$  — скорость звука. Это приближение называется дебаевским (или моделью Дебая<sup>10</sup>), оно наилучшим образом работает при низких температурах, когда оказываются существенными именно низкочастотные колебания. Плотность состояний в дебаевском приближении для одномерной однородной цепочки постоянна и равна  $D(\omega) = \frac{L}{\pi s}$ . На малых частотах она совпадает с точным результатом (рисунок 1). Однако, для того чтобы соблюсти условие нормировки  $\int_0^{\infty} D(\omega) d\omega = d \times N$ , где  $d$  — число возможных поляризаций колебаний и  $N$  — число примитивных элементарных ячеек в кристалле, мы должны искусственно ограничить допустимые в этой модели частоты колебаний некоторой частотой  $\omega_D$ , называемой дебаевской частотой.

В одномерном случае получаем  $\frac{L}{\pi s} \cdot \omega_D = N \Rightarrow \omega_D = \frac{\pi s}{a} = \frac{\pi}{2} \omega_{max}$ . Соответствующее этой частоте значение волнового вектора (дебаевский волновой вектор)  $k_D = \frac{\omega_D}{s} = \frac{\pi}{a} = k_{Br}$  в одномерном случае совпадает с бриллюэновским (это свойство именно одномерной модели, как мы увидим дальше, в трёхмерном случае дебаевский волновой вектор отличается от бриллюэновского). Сравнение плотности состояний в дебаевском приближении с точным ответом показано на рисунке 1: в дебаевском приближении пропадает расходимость плотности состояний на границе зоны Бриллюэна, но площади под кривыми плотности состояний для обеих кривых одинаковы.

При этом в модели Дебая возникают частоты колебаний, отсутствующие в исходной модели — это является «расплатой» за сделанное упрощение. Причины, оправдывающие возникновение таких нефизических колебаний — это простота получающейся модели, возможность получения компактного решения и совпадение получаемых результатов с точными в пределах высоких и низких температур.

В трёхмерном случае в дебаевском приближении считают скорость звука изотропной, мы

---

<sup>10</sup> Питер Дебай (1884-1966) голландский физик и физикохимик, внёс большой вклад в построение теории колебаний в кристаллах (модель Дебая и фактор Дебая-Уоллера) и развитие экспериментальных методов изучения кристаллов (метод Дебая-Шерера). Лауреат Нобелевской премии по химии 1936 года «за вклад в развитие методов изучения структур молекул».

также будем для простоты считать ее одинаковой для различных поляризации акустических колебаний. Предельной дебаевской частоте соответствует дебаевский волновой вектор  $k_D = \frac{\omega_D}{s}$  определяющий радиус сферы в  $k$ -пространстве, внутри которой располагаются

учитываемые колебания. Вспоминая, что в трёхмерном случае  $dN = \frac{V d^3 k}{(2\pi)^3}$ , получаем

условие нормировки  $N = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_D^3 \Rightarrow k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \Rightarrow \omega_D = s \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$ . Для простой

кубической решётки  $k_{Br} = \frac{\pi}{a} < \frac{\sqrt[3]{6\pi^2}}{a} = k_D$ , то есть часть учитываемых дебаевской моделью

волновых векторов в трёхмерном случае оказывается за пределами первой зоны Бриллюэна<sup>11</sup> (и, соответственно, часть физически отличных волновых векторов в первой зоне Бриллюэна не попадёт в дебаевскую сферу). Это появление физически не имеющих смысла волновых векторов является также «расплатой» за упрощения, позволившие получить компактные решения. Однако это не создаёт сложностей в основной области применения дебаевской модели — при низких температурах, когда важна только область низкочастотных колебаний и не слишком больших волновых векторов, для которых спектр дебаевской модели близок к реальному.

Плотность состояний дебаевской модели в трёхмерном случае зависит от частоты:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{dN}{d|\vec{k}|} \frac{1}{\frac{d\omega}{d|\vec{k}|}} = \frac{1}{s} \frac{4\pi k^2 d|\vec{k}| \frac{V}{(2\pi)^3}}{d|\vec{k}|} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{s^3}.$$

Геометрически этот рост плотности состояний с частотой соответствует тому, что при большей частоте в шаровой слой заданной толщины  $d|\vec{k}|$  и радиуса  $k = \omega/s$  попадает большее число состояний.

---

11 Напомним полученный ранее результат, что объём первой зоны Бриллюэна  $V_{1.z.Br.} = \frac{(2\pi)^3}{V_{prim}}$ , поэтому как легко видеть объём дебаевской сферы совпадает с объёмом первой зоны Бриллюэна.

# Теплоёмкость твёрдого тела.

## Энергия тепловых колебаний решётки.

Мы показали на примере нескольких простых моделей, что степенями свободы кристаллической структуры является набор гармонических колебаний разных типов. Из квантовой задачи о гармоническом осцилляторе известно, что энергия запасённая в гармоническом осцилляторе с частотой колебаний  $\omega$  квантуется как  $E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ .

Это утверждение применимо и к коллективному колебанию атомов в кристалле.

Если осциллятор находится в тепловом равновесии с термостатом при температуре  $T$ , то средняя энергия может быть вычислена непосредственно усреднением с Больцмановскими факторами<sup>12</sup>:

$$E(\omega) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/T}} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/T} - 1} = \left( \frac{1}{2} + n(\omega) \right) \hbar \omega,$$

где число заполнения  $n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar \omega/T} - 1}$  описывает равновесное число квантов энергии

$\hbar \omega$ , запасённое в этой моде колебаний. Мы считаем постоянную Больцмана равной 1 (температура измеряется в энергетических единицах<sup>13</sup>). Слагаемое  $\hbar \omega/2$  выражает энергию нулевых колебаний, оно не зависит от температуры и не существенно для вычисления тепловых свойств (это просто вопрос выбора начала отсчёта энергии).

Вычислив таким образом энергию тепловых колебаний в одном осцилляторе, остаётся только просуммировать эту энергию по всем возможным типам колебаний. В общем случае это можно выполнить либо прямым интегрированием по первой зоне Бриллюэна (содержащей все физически различимые колебания), либо при помощи функции плотности состояний:

$$E = \sum_i \int_{1 \text{ з.Б.}} E(\omega_i(\vec{k})) \frac{V d^3 k}{(2\pi)^3}$$
$$E = \sum_i \int_0^{\infty} D_i(\omega) \left( \frac{1}{2} + n(\omega) \right) \hbar \omega d\omega = \int_0^{\infty} D_{\text{полн}}(\omega) \left( \frac{1}{2} + n(\omega) \right) \hbar \omega d\omega$$

Здесь индекс  $i$  нумерует типы колебаний и поляризации, вычисление по первой зоне Бриллюэна записано для трёхмерного случая. В первой форме записи индекс  $i$  под интегралом входит в закон дисперсии для  $i$ -ой ветви спектра  $\omega_i(\vec{k})$ , во второй форме — в плотность состояний для  $i$ -ой ветви спектра  $D_i(\omega)$ . Последнее равенство во второй форме

12 Для выполнения этого вычисления (уже использовавшегося в задаче о чёрном теле) удобно сначала сместить начало отсчёта энергии на  $\hbar \omega/2$ , тогда в знаменателе дроби получается сумма убывающей геометрической прогрессии, а в числителе можно воспользоваться тем, что  $E_n e^{-E_n/T} = -\frac{d}{d(1/T)} e^{-E_n/T}$  и свести числитель к той же сумме геометрической прогрессии с последующим дифференцированием.

13 Выбор единичной постоянной Больцмана упрощает запись уравнений, это просто вопрос выбора единиц температуры. Кроме того, в задачах физики твёрдого тела возможна путаница между обозначениями постоянной Больцмана и бриллюэновского волнового вектора. Поэтому в основном мы будем считать, что температура и энергия измеряются в одних единицах. Там где это необходимо (например в окончательных ответах для теплоёмкости или энтропии) мы вернём постоянную Больцмана в ответы для совместимости с литературой.

записи относится к полной плотности состояний, как например приведено для алюминия на рисунке 2.

Дифференцированием энергии по температуре можно получить теплоёмкость, связанную с тепловыми колебаниями, которая уже является экспериментально измеряемой величиной. Однако, точное вычисление энергии требует знания спектра либо плотности состояний. Поэтому для качественного анализа удобно рассмотреть простые модельные случаи, соответствующие рассмотренным моделям Дебая и Эйнштейна.

## Теория теплоёмкости Эйнштейна.

В модели Эйнштейна, применяемой для описания вклада оптических мод<sup>14</sup> в теплоёмкость, дисперсия оптических мод не учитывается. Тогда, в расчёте на одну оптическую моду, сразу исключая энергию нулевых колебаний  $E_0$

$$E - E_0 = \frac{N \hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0 / T} - 1},$$

где  $N$  — число примитивных элементарных ячеек в образце.

Откуда получаем для теплоёмкости (возвращаем обозначение постоянной Больцмана)

$$C = \frac{dE}{dT} = N k_B \left( \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_0 / (k_B T)}}{(e^{\hbar \omega_0 / (k_B T)} - 1)^2}.$$

Высокотемпературный предел этой зависимости равен  $N k_B$  и соответствует теореме о равномерном распределении ( $k_B$  на колебательную степень свободы). Низкотемпературный предел модели Эйнштейна предсказывает экспоненциально быстрое падение теплоёмкости  $C \propto \frac{1}{T^2} e^{-\hbar \omega_0 / (k_B T)}$ , что не соответствует экспериментальным наблюдениям. Это различие связано с доминирующей ролью низкочастотных акустических колебаний при низких температурах.

Графически зависимость теплоёмкости от температуры в модели Эйнштейна показана на рисунке 3. Напомним, что если в примитивной ячейке содержится  $N_{at}$  атомов, то возможно  $(N_{at} - 1)$  оптических мод, для каждой из которых в трёхмерном кристалле возможно 3 поляризации колебаний. Для нахождения полного вклада оптических мод в теплоёмкость необходимо просуммировать их вклады, причём собственные частоты  $\omega_0$  могут различаться как для разных оптических мод, так и для различных поляризаций одной моды.

<sup>14</sup> Сам А. Эйнштейн предложил эту модель для описания полной теплоёмкости.

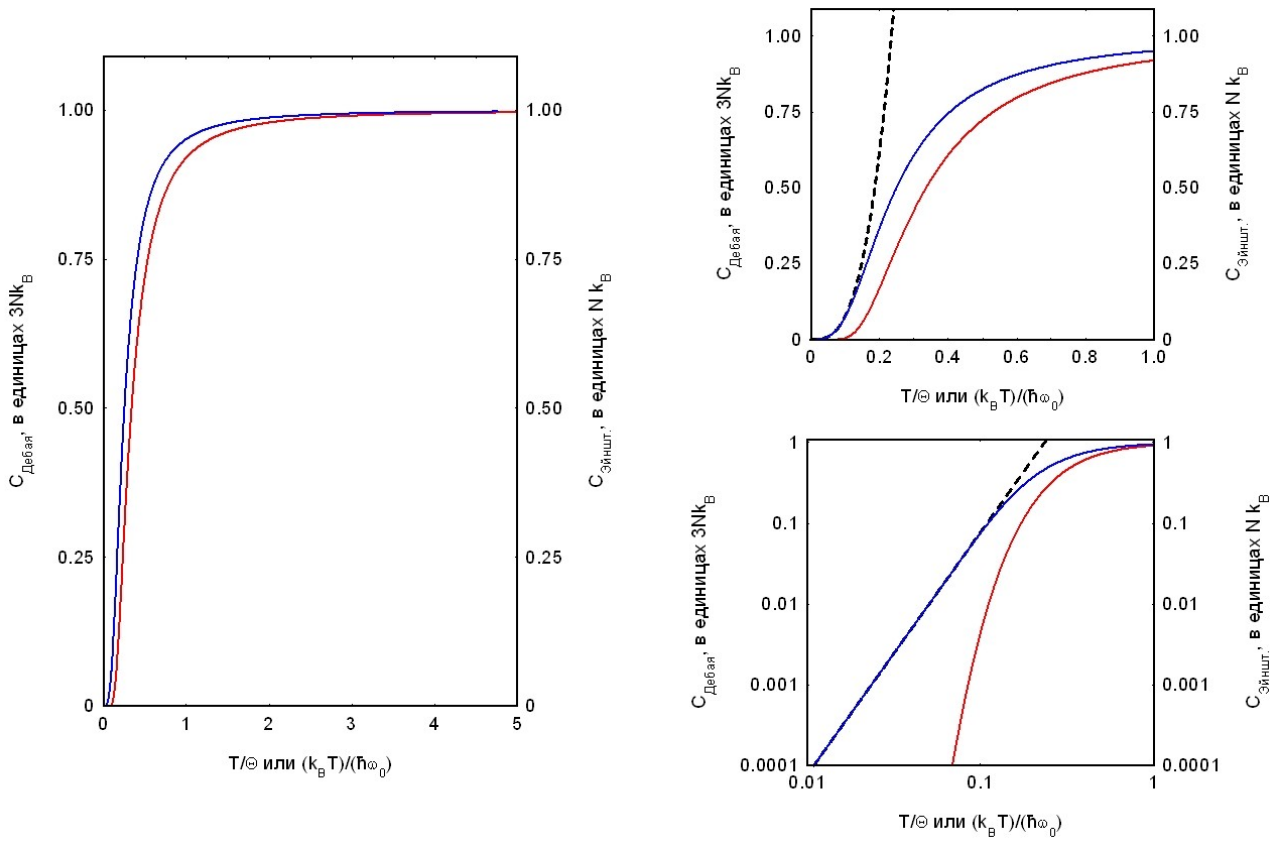


Рисунок 3: Модельные кривые зависимости теплоёмкости от температуры в модели Дебая (синие кривые) и в модели Эйнштейна (красные кривые). Пунктиром показана низкотемпературная асимптота (закон  $T^3$ ) модели Дебая.

## Теория теплоёмкости Дебая.

Для учёта вклада акустических мод в теплоёмкость более адекватной оказывается модель Дебая. В этой модели реальный спектр колебаний заменяется линейным, скорость звука считается изотропной, также будем считать скорость звука одинаковой для всех поляризаций.<sup>15</sup> При этом для сохранения полного числа колебаний необходимо ввести искусственное обрезание по частоте на дебаевской частоте  $\omega_D = s \sqrt[3]{6 \pi^2 N/V}$ .

Объединяя полученные ранее результаты для полного вклада всех трёх возможных фононных мод получаем (также исключая энергию нулевых колебаний):

$$E - E_0 = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \left( \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/T} - 1} \right) d\omega = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{T^4}{\hbar^3 s^3} \int_0^{\hbar \omega_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx .$$

Здесь множитель 3 связан с учётом трёх поляризаций в трёхмерном случае.

Удобно ввести характерную дебаевскую температуру  $\Theta = \hbar \omega_D / k_B = \frac{\hbar s}{k_B} \left( 6 \pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$ , называемую температурой Дебая. Характерный масштаб дебаевской температуры  $\Theta \sim \frac{3 \hbar s}{k_B a}$  в твёрдых телах составляет обычно несколько сотен кельвин (см. таблицу 1).

Редкими исключениями являются кристаллы с очень «жёсткими» связями между атомами (такие как алмаз) и, наоборот, кристаллы со слабыми связями атомов (кристаллы гелия).

Таблица 1: Температура Дебая для некоторых веществ. По книгам [1], [2] (другие источники указаны отдельно).

вещество	$\Theta, K$	вещество	$\Theta, K$	вещество	$\Theta, K$
алмаз <sup>16</sup>	2200	Ag	227	Si	645
Mg	400	Au	162	Ge	374
Cu	344	He	26 [4]	Ar	92
Fe	470	NaCl	275 [5]	Pb	105
Al	428	Pt	239		

С использованием определения температуры Дебая  $E - E_0 = 9 N k_B T \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \times \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ .

Дифференцированием по температуре<sup>17</sup> получаем для теплоёмкости:

$$C = 9 N k_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \times \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx ,$$

<sup>15</sup> Изотропность скорости звука означает, что поверхность постоянной частоты (постоянной энергии) имеет в этой модели вид сферы. Это существенно используется при определении дебаевской частоты. Независимость скорости звука от поляризации является здесь техническим удобством и легко может быть учтена, как мы увидим далее.

<sup>16</sup> Про измерение теплоёмкости алмаза подробнее рассказывается далее в разделе Примеры экспериментальных кривых теплоёмкости и их сравнение модельными.

<sup>17</sup> Здесь для вычисления удобнее дифференцировать выражение для энергии до замены подынтегральных переменных, иначе необходимо учитывать зависимость предела интегрирования от температуры.

и на моль

$$C_{\mu} = 3R \times 3 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \times \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx .$$

Высокотемпературный предел<sup>18</sup> этого выражения равен  $3R$  и соответствует закону Дюлонга и Пти. Это совпадение до некоторой степени оправдывает использование при вычислении некоторых нефизичных значений частот и волновых векторов. В низкотемпературном пределе  $T \ll \Theta$  верхний предел интегрирования заменяется бесконечностью и, используя известное значение  $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ , получаем, что

$E - E_0 \propto T^4$  (как для излучения абсолютно чёрного тела) и для теплоёмкости получаем закон  $T^3$  Дебая:

$$C \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 ,$$

или на моль

$$C_{\mu} \approx 233.8 R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 .$$

Кубическая асимптота хорошо совпадает с точным решением модели Дебая при температурах, меньших  $\Theta/10$ . При таких температурах термически активированы лишь колебания в центре зоны Бриллюэна, энергия таких колебаний много меньше дебаевской температуры, а отличие реального спектра от линейного ещё мало. Таким образом, в низкотемпературном пределе модель Дебая оказывается близка к реальности.

При произвольных температурах значения интегралов в модели Дебая могут быть вычислены численно, они протабулированы в литературе. Графически зависимость теплоёмкости в модели Дебая показана на рисунке 3.

Выразим также низкотемпературную теплоёмкость через скорость звука и объём кристалла:

$$C \approx \frac{2\pi^2}{5} V \frac{k_B^4}{\hbar^3 s^3} T^3 .$$

Отметим, что, в принципе, модель Дебая позволяет систематически учесть различие скорости продольного и поперечного звука: при вычислении энергии мы суммировали по поляризациям, при этом можно в принципе независимо считать вклады каждой поляризации.

Для низкотемпературного предела это приведёт к выражению  $C \approx \frac{2\pi^2}{15} V \frac{k_B^4}{\hbar^3} \left( \frac{1}{s_{\parallel}^3} + \frac{2}{s_{\perp}^3} \right) T^3$ .

Температура Дебая в этом случае содержит некоторую усреднённую скорость звука. При этом по-прежнему скорость звука считается изотропной, то есть такое уточнение применимо только к кристаллам кубической симметрии.

<sup>18</sup> При  $T \gg \Theta$   $\int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^{\Theta/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left( \frac{\Theta}{T} \right)^3$ .



## Измерение теплоёмкости и примеры экспериментальных результатов.

### **Релаксационный метод измерения теплоёмкости.**

Теплоёмкость является одной из достаточно легко экспериментально измеряемых величин, и в то же время она содержит в себе информацию о спектре возбуждений (так, зависимости вкладов в теплоёмкость от оптических и акустических колебаний оказываются разными). Измерение теплоёмкости позволяет, например, извлечь информацию о скорости звука (из температуры Дебая) или об энергии оптических фононов (если окажется существенным их вклад). Поэтому представляется интересным обсудить один из стандартных методов изменения теплоёмкости твёрдого тела — релаксационный метод.

Сразу отметим, что этот метод не единственный из возможных, и как у всякого метода исследований у него есть свои достоинства и недостатки. Однако именно этот метод реализован в рутинно работающих измерительных системах PPMS (Physical Properties Measurement System) [6][7], де-факто являющихся стандартным методом исследования, встречающимся во многих лабораториях. Поэтому во многих случаях представленные в литературе современные данные получены именно таким образом.



*Рисунок 4: Фотография системы PPMS. Слева - стойка электроники, справа - дьюар. Из брошюры [6].*

Система PPMS представляет собой гибкую систему измерения физических величин. Она включает криостат с магнитом на поле (обычно) 9-14 Тл и набор электроники, позволяющей поддерживать в рабочей области температуру (в базовой комплектации) от 2К до 400К и контролировать магнитное поле в рабочей области. К этому стандартному модулю можно

установить большое количество модулей для измерения различных величин и для расширения диапазона доступных температур. В частности, одной из стандартных опций является калориметрическая ячейка.

Калориметрическая ячейка (рисунки 5, 6) подключается к стандартному разъёму в рабочей области прибора. Идея метода состоит в том, что образец монтируется на платформе, имеющей контролируемое тепловое соединение («тепловой контакт») с криостатом. На этой же платформе устанавливается нагреватель и термометр. После выравнивания температуры образца и криостата подаётся импульс нагрева и записывается отклик термометра как функция времени. Наличие контролируемого теплового соединения позволяет избежать трудной задачи адиабатической изоляции образца и позволяет создать достаточно гибкую систему, работающую в широком диапазоне температур.

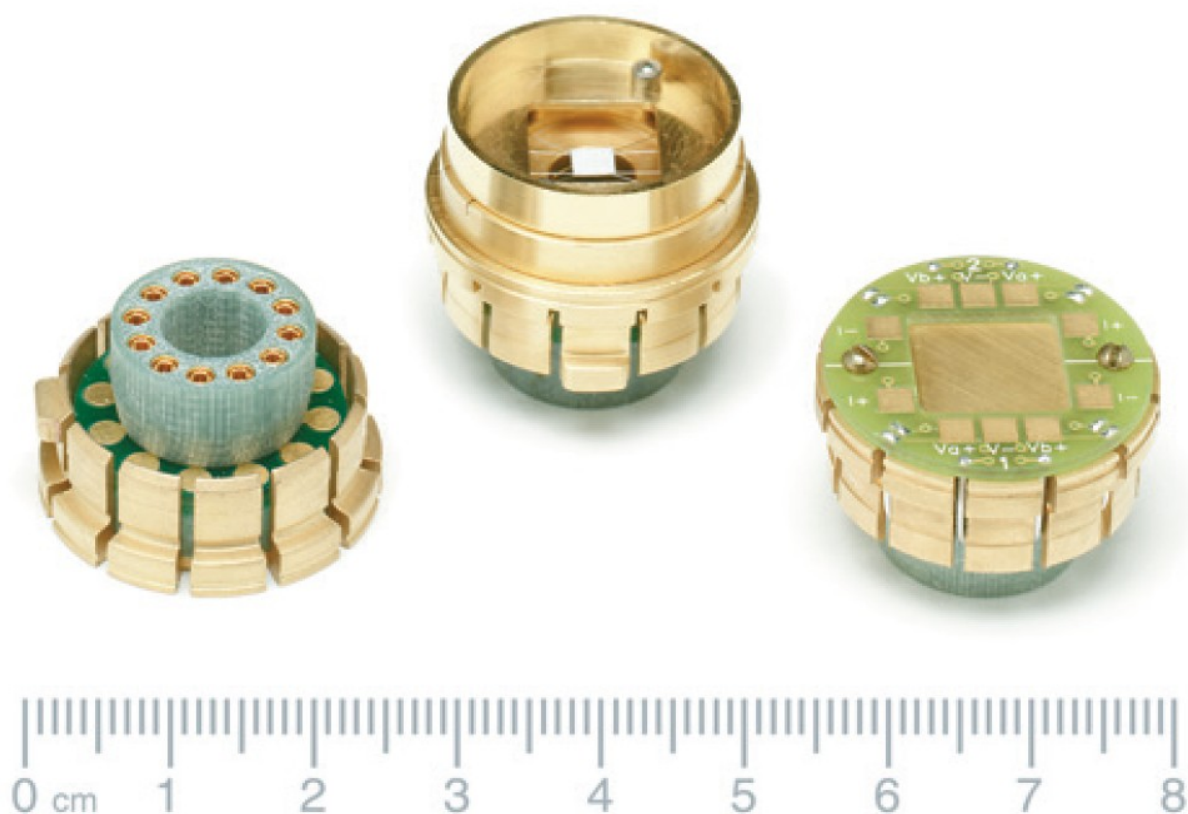


Рисунок 5: Примеры стандартных вставок в установку PPMS. Слева и справа вставка для электрических измерений (в перевёрнутом и нормальном виде), по центру - калориметрическая вставка. Из брошюры [6].

Образец крепится на платформу с малой теплоёмкостью, к платформе прикреплён нагреватель, на который подаётся импульс тока, и термометр, контролирующий температуру платформы с образцом.

Если считать тепловой контакт образца и платформы идеальным, то зависимость температуры от времени определяется простым уравнением теплового баланса

$$C_{tot} \frac{dT_p}{dt} = -K_w(T_p - T_b) + P(t) ,$$

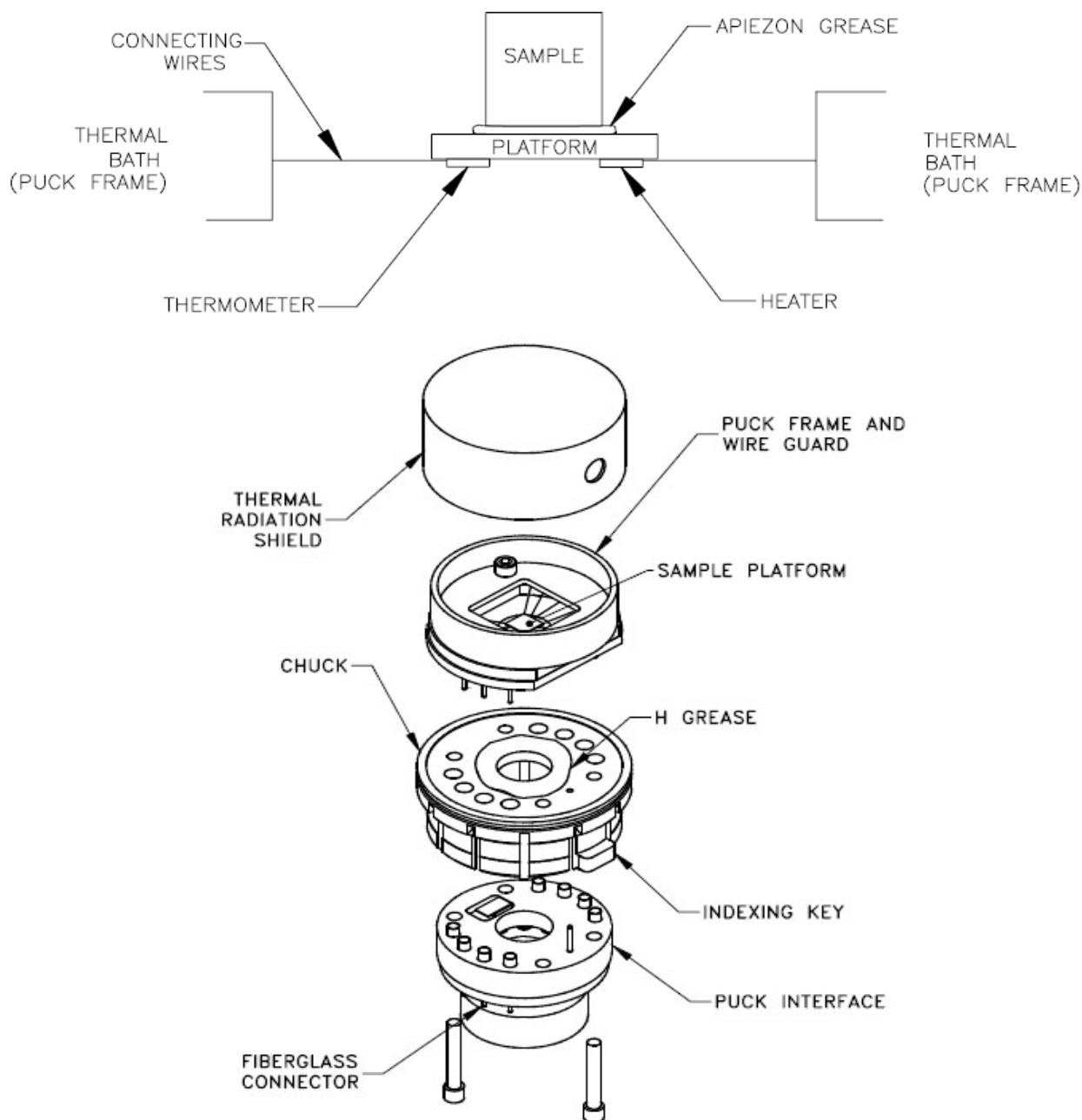


Рисунок 6: Сверху: Схема калориметрической вставки для системы PPMS с указанием основных элементов экспериментальной ячейки. Снизу: эскиз калориметрической вставки в разобранном виде. Из руководства [7].

здесь  $C_{tot}$  - полная теплоёмкость платформы и образца,  $T_p$  - температура платформы,  $K_w$  - полное тепловое сопротивление проводов на которых подвешена платформа,  $T_b$  - температура криостата,  $P(t)$  - подаваемая мощность как функция времени.

При неидеальном тепловом контакте образца и платформы температуры образца  $T_s$  и платформы  $T_p$  во время прохождения импульса тепла могут отличаться и тепловой баланс описывается парой уравнений:

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = K_{sp}(T_p - T_s)$$

$$C_p \frac{dT_p}{dt} = -K_{sp}(T_p - T_s) - K_w(T_p - T_b) + P(t)$$

где  $C_p$  и  $C_s$  - теплоёмкости платформы и образца,  $K_{sp}$  - тепловое сопротивление контакта образца и платформы.

Мощность  $P(t)$  подаётся прямоугольным импульсом, длительность и величина которого известны. Типичная кривая отклика имеет вид, представленный на рисунке 7. Процесс нагрева и охлаждения платформы с образцом полностью аналогичен процессу зарядки и разрядки конденсатора в RC-цепи при прохождении прямоугольного импульса тока: теплоёмкость имеет смысл ёмкости, тепловое сопротивление связи — обычного электрического сопротивления.

В простейшем случае идеального теплового контакта, зависимости температуры платформы от времени — это экспоненциальные зависимости  $T = T_0 + \frac{P_0}{K_w}(1 - e^{-t/\tau})$  и

$T = T_0 + (T_1 - T_0)e^{-t/\tau}$  на участках нагрева и релаксации соответственно, где постоянная времени  $\tau = C/K_w$ . Таким образом, из подгонки кривых отклика можно определить зависимость постоянной времени от температуры. Для случая неидеального контакта решение пары уравнений оставим заинтересованному читателю, в решении возникают два характерных времени установления равновесия между платформой и образцом  $\tau_1$  и платформой и криостатом  $\tau_2$ , также связанные с теплоёмкостями частей системы.

Далее, прокалибровав зависимость теплового сопротивления теплового контакта от температуры и зависимость теплоёмкости платформы от температуры можно, можно извлечь из измеренного времени релаксации теплоёмкость образца. Особенностью релаксационного метода является дискретность получаемых данных, при получении каждой точки образец немного перегревается, что может приводить к определённым трудностям в окрестности фазовых переходов.

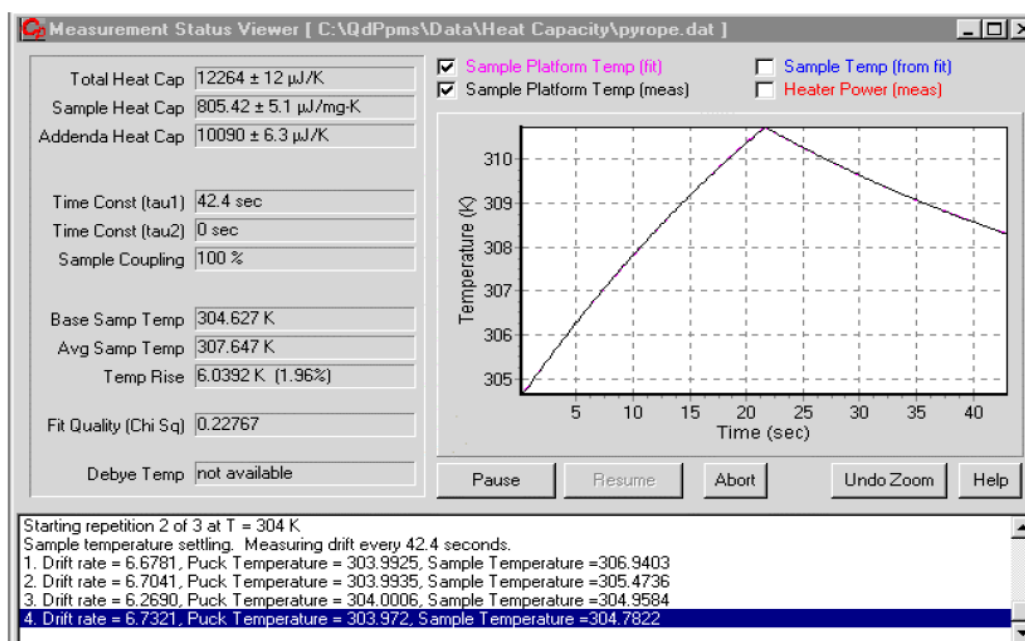


Рисунок 7: Пример кривой отклика термометра при измерении теплоёмкости релаксационным методом на системе PPMS. Из руководства [7].

## Примеры экспериментальных кривых теплоёмкости и их сравнение модельными.

На рисунке 8 представлены экспериментальные данные по теплоёмкости металлического серебра из работы [8]. Серебро кристаллизуется в ГЦК решётку с базисом из одного атома, то есть в примитивной ячейке содержится один атом серебра. В соответствии с теоремой о равномерном распределении высокотемпературная теплоёмкость (на моль) близка к  $3R$ . Перестроение тех же данных в логарифмических координатах показывает, что действительно при температурах от 3 до 20К выполняется кубический закон Дебая. Температура Дебая, определённая по полученному выше соотношению  $C_{\mu} \approx 233.8R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$ , равна 218К, что близко к табличному (таблица 1). Отклонение от этого закона при низких температурах и при высоких температурах (когда для модели Дебая ожидается выход на не зависящий от температуры высокотемпературный предел) связано с вкладом электронов проводимости, которые (как мы увидим на следующих лекциях) во всём представленном диапазоне температур дают линейную по температуре теплоёмкость.

Этот пример показывает, что при описании теплоёмкости необходимо иногда учитывать и другие степени свободы системы (электроны проводимости, магнитные степени свободы) — не всегда теплоёмкость кристалла описывается только колебаниями решётки.

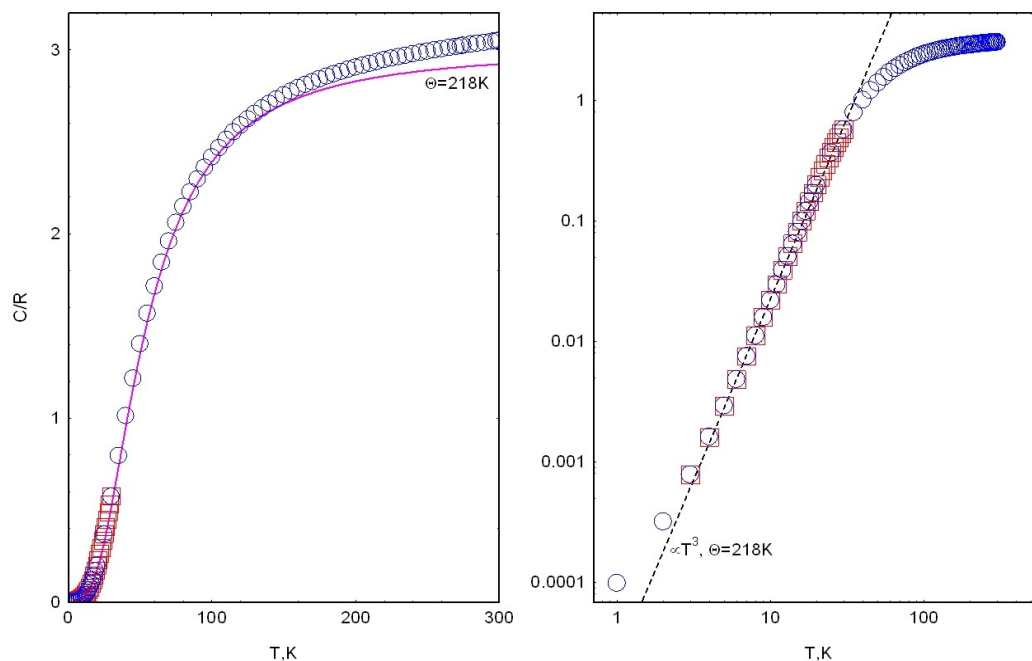


Рисунок 8: Теплоёмкость металлического серебра. Экспериментальные данные из работы [8]. На правой панели показан закон  $T^3$  Дебая с определённой по подгонке приведённых данных температурой Дебая 218К. На левой панели показана полная кривая модели Дебая, вычисленная для  $\Theta = 218\text{K}$ .

Другим примером является измерение теплоёмкости алмаза. Интересно отметить, что именно ранние измерения теплоёмкости алмаза послужили поводом к разработке Эйнштейном его модели теплоёмкости [9] (рисунок 9), а поздние измерения при более низких температурах показали отличие от модели Эйнштейна и привели к разработке модели Дебая. Данные при низких температурах [10] и вплоть до 1000 К [11] представлены на рисунке 10.

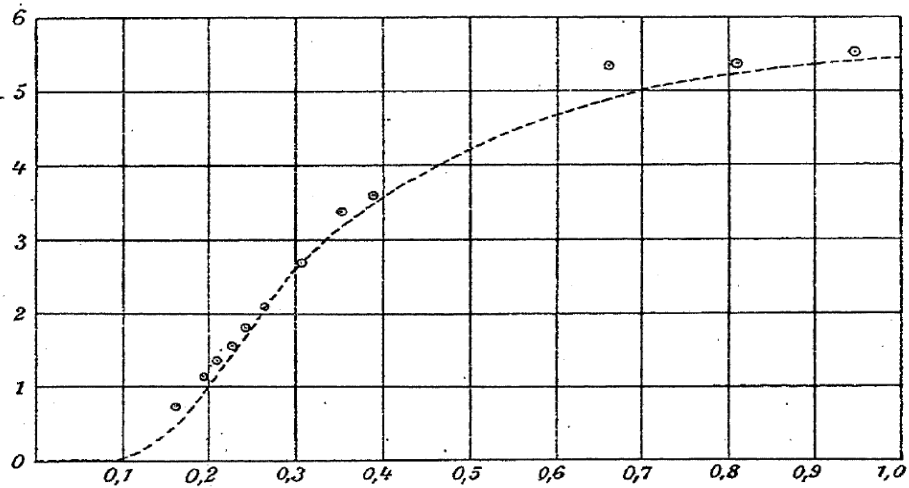


Рисунок 9: Сравнение теплоёмкости алмаза с моделью Эйнштейна, из оригинальной работы А. Эйнштейна [9]. Символы — экспериментальные данные, кривая — модельный расчёт. Теплоёмкость (по вертикальной оси) измеряется в кал/(моль·К) (1 кал=4.18 Дж), температура (по горизонтальной оси) в единицах  $\hbar\omega_0/k_B$ , равной 1325К.

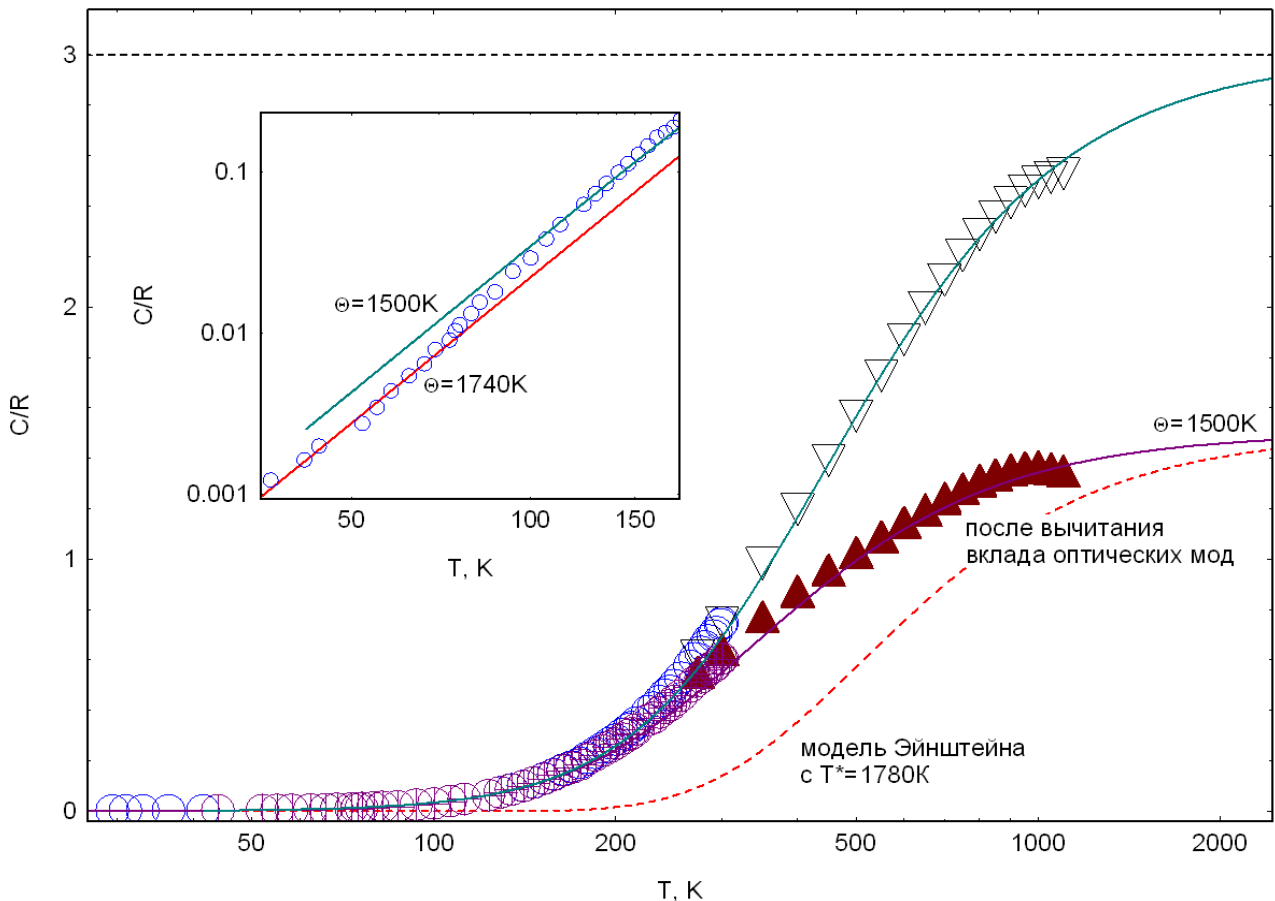


Рисунок 10: Теплоёмкость алмаза. Экспериментальные данные из работ [10], [11]. На основной панели: открытые треугольники и синие круги — исходные данные, закрашенные треугольники и фиолетовые круги — результат вычитания из исходных данных вклада оптических мод, аппроксимированного моделью Эйнштейна с характерной температурой 1780К (модельная кривая показана красным пунктиром), результаты подгонки в модели Дебая. На вставке: низкотемпературная часть графика в сравнении с предсказаниями модели Дебая для  $\Theta=1500\text{ K}$  и  $1740\text{ K}$ .

При анализе данных для алмаза необходимо учитывать наличие двух атомов в примитивной ячейке, поэтому спектр колебаний алмаза содержит и оптические и акустические моды. Экспериментально измеренный спектр<sup>19</sup> упругих колебаний в алмазе представлен на рисунке 11. Отметим дополнительно, что на рисунке 11 имеется довольно заметное различие скорости звука для различных поляризаций колебаний, для точного учёта этих факторов пришлось бы усложнять нашу модель. Частота оптических мод составляет около  $37 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ , что даёт характерную температуру модели Эйнштейна 1780К. Высокотемпературная асимптота теплоёмкости  $3R$  соответствует и акустическим, и оптическим колебаниям (по три поляризации оптических и акустических колебаний, два атома в примитивной элементарной ячейке). Вычитая из экспериментальных данных вклад оптических мод, оцениваемый в модели Эйнштейна, можно убедиться, что остающийся вклад описывается дебаевской моделью с температурой Дебая  $\Theta = 1500\text{К}$

Во избежание недоразумений отметим, что в литературе для алмаза (в том числе в таблице 1) чаще приводится значение  $\Theta \approx 2000\text{К}$ , это значение получается при вычислении температуры Дебая без учёта того, что число акустических колебаний одной поляризации в алмазе (из-за того, что в примитивной ячейке два атома) вдвое меньше чем число атомов, и, естественно, оно оказывается в  $\sqrt[3]{2} \approx 1.26$  раз больше значения, полученного нами сейчас. Причина такой неопределённости в определениях прозаична: действительно, независимо от количества оптических ветвей, закон  $T^3$  при низких температурах будет иметь место — это является свойством трёхмерности решётки кристалла и линейности низкоэнергетического спектра упругих волн. В эксперименте измеряется теплоёмкость образца известной массы, из которой легко вычисляется молярная теплоёмкость на моль атомов или молекул, из которых состоит кристалл. Поэтому имеет определённое практическое удобство не рассматривать вопрос о количестве структурных единиц в примитивной ячейке, а сразу получить эффективную температуру Дебая, описывающую низкотемпературную теплоёмкость *как если бы* в примитивной ячейке содержался единственный атом или молекула исследуемого соединения. При этом, строго говоря, теряется связь между температурой Дебая и скоростью звука. Но с другой стороны, учитывая общее количество упрощений в модели Дебая, это не будет очень грубой оценкой. Однако это вынуждает нас к определённой осторожности при применении табличных результатов для температуры Дебая, если базис кристаллической структуры исследуемого соединения содержит более одного структурного элемента.

---

19 Методики измерения спектров будут рассмотрены на отдельной лекции позднее.

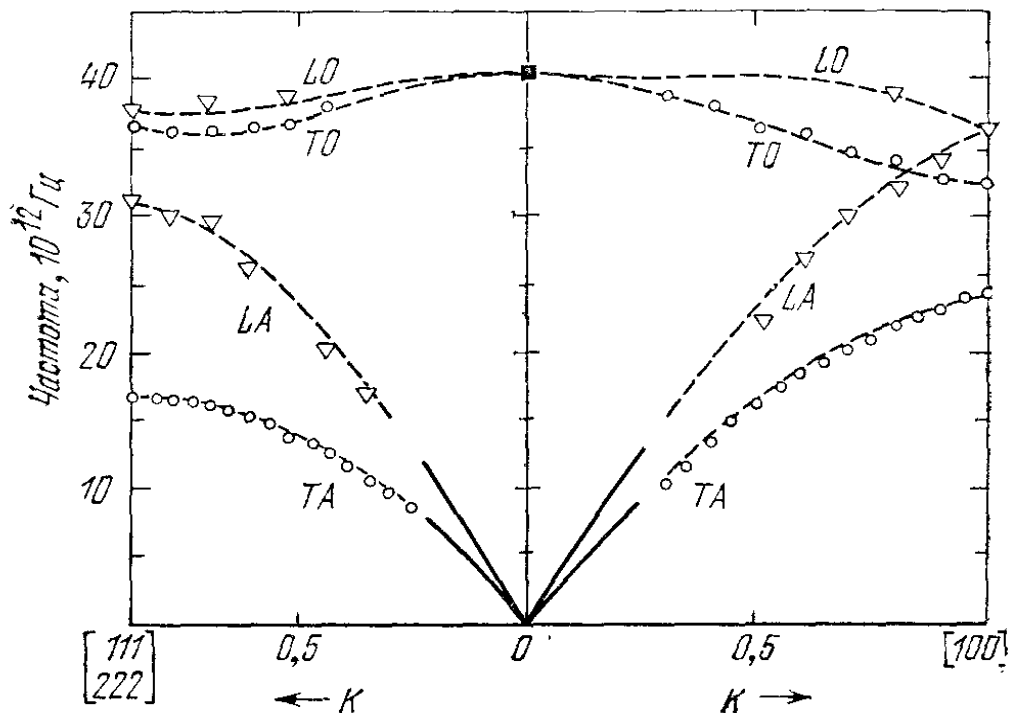


Рисунок 11: Экспериментальные дисперсионные кривые для алмаза в направлениях распространения упругих колебаний  $[100]$  и  $[111]$ . Волновой вектор колебаний отложен в единицах бриллюэновского вектора в соответствующем направлении. Из книги [1].

Несмотря на качественное согласие, отметим, что при низких температурах и в алмазе наблюдается отклонение от закона  $T^3$ , точнее (вставка к рисунку 10) самые низкотемпературные данные описываются другой, более высокой, температурой Дебая. Это отклонение, по видимому, связано с пренебрежением в модели Дебая различием между скоростью звука для разных поляризаций и направлений. Из-за имеющейся в реальном кристалле анизотропии скорости звука (рисунок 11) область  $k$ -пространства, в которой термически активированы упругие колебания, имеет более сложную форму и модель с некоторой средней скоростью звука, определённой при более высоких температурах, переоценивает объём этой области — это приводит к завышению предсказаний модели относительно реальных данных. Таким образом, в реальных твёрдых телах для точного описания теплоёмкости приходится строить более сложные модели, полностью учитывающие все ветви спектра упругих колебаний и других степеней свободы.

## Неупругое рассеяние на колебаниях решётки. Фононы. Квазиимпульс фононов.

Рассмотрим процесс неупругого рассеяния рентгеновского излучения (то есть рассеяния при котором может изменяться частота излучения) на кристалле, в котором присутствует бегущая волна упругой деформации, то есть положения атомов периодически изменяются по закону  $\vec{\rho}_p = \vec{\rho}_p^{(0)} + \delta\vec{\rho} \cos(\vec{K} \vec{\rho}_p^{(0)} - \Omega t)$ . Для простоты мы рассматриваем кристалл с одним ионом в элементарной ячейке (в противном случае нужно учитывать амплитуды и относительные фазы колебания для атомов разных типов). Амплитуду колебаний  $\delta\vec{\rho}$  считаем малой по сравнению с межатомным расстоянием. Технические стороны наблюдения такого процесса будут обсуждаться в следующих лекциях, краткое описание есть в методическом пособии [12].



Вычисления аналогичны уже сделанным при вычислении амплитуды рассеянной волны, необходимо только учесть что теперь могут различаться длины векторов  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$  и учесть слабую зависимость положения рассеивающих центров от координаты и времени.

При выводе условия дифракции на прошлой лекции мы получили для разности фаз рассеянных волн выражение  $\Delta\varphi = (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{T}$ , что после суммирования по всей решётке даёт для амплитуды поля рассеянной волны сумму по всем рассеивающим центрам вида

$$\vec{E}_{sc} = \vec{E}_0 \frac{e^{i(k'R - \omega t)}}{R} \sum_p C_p e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{\rho}_p^{(0)} + \delta\vec{\rho} \cos(\vec{K} \vec{\rho}_p^{(0)} - \Omega t))}.$$

Мы ожидаем, основываясь на наблюдениях, что учёт колебаний даст какое-то небольшое отличие картины рассеяния излучения по сравнению с задачей упругого рассеяния (дифракции). Тогда важными являются различия  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$  на, максимум, несколько векторов обратной решётки, а в этом случае  $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \delta\vec{\rho} \ll 1$  и можно разложить одну из экспонент в получающемся выражении:

$$\begin{aligned} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{\rho}_p^{(0)} + \delta\vec{\rho} \cos(\vec{K} \vec{\rho}_p^{(0)} - \Omega t))} &= e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\rho}_p^{(0)}} \left( 1 + i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \delta\vec{\rho} \cos(\vec{K} \vec{\rho}_p^{(0)} - \Omega t) \right) = \\ &= e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{\rho}_p^{(0)}} \left( 1 + i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \delta\vec{\rho} \frac{e^{i(\vec{K} \vec{\rho}_p^{(0)} - \Omega t)} + e^{-i(\vec{K} \vec{\rho}_p^{(0)} - \Omega t)}}{2} \right). \end{aligned}$$

Далее необходимо просуммировать это выражение по всем узлам решётки. Для упрощения рассуждений будем считать, что у нас есть единственный рассеивающий центр в примитивной ячейке — тогда координата суммирования  $\vec{\rho}_p^{(0)}$  есть и координата этого центра, и координата узла решётки. Если дополнительно поместить начало отсчёта в один из узлов решётки, то вектор  $\vec{\rho}_p^{(0)}$  окажется одной из трансляций. Аналогично случаю упругого рассеяния, максимумы интенсивности рассеянной волны будут в направлениях, удовлетворяющим некоторым правилам отбора: все волны должны суммироваться в фазе, а значит вектор в  $k$ -пространстве, на который умножается трансляция  $\vec{\rho}_p^{(0)}$  должен быть равен вектору обратной решётки. Помимо этого, зависимость от времени в выписанном выше выражении для экспоненты приведёт к изменению частоты рассеянного излучения (процесс станет неупругим). По числу слагаемых в этом выражении можно выделить три компоненты рассеянного излучения:

1. Упругое рассеяние. Частота рассеянной волны  $\omega' = \omega$ , условие отбора по волновому вектору  $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ .
2. Неупругое рассеяние с увеличением частоты. Частота рассеянной волны  $\omega' = \omega + \Omega$ , условие отбора по волновому вектору  $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K} = \vec{G}$ .
3. Неупругое рассеяние с уменьшением частоты. Частота рассеянной волны  $\omega' = \omega - \Omega$ , условие отбора по волновому вектору  $\vec{k} - \vec{k}' - \vec{K} = \vec{G}$ .

Неупругие процессы соответствуют передаче энергии от колебаний к излучению либо от падающего излучения к колебаниям. Условия отбора по волновому вектору при этом можно интерпретировать как закон сохранения импульса: изменение импульса кванта света при рассеянии равно  $\pm \hbar(\vec{K} + \vec{G})$ .

Таким образом, о квантованных колебаниях решётки можно говорить как о некоторых частицах — *фононах*. Энергия одного фонона равна  $\hbar\Omega$ , а квазиимпульс  $\hbar\vec{K}$ . Однако важной особенностью является то, что квазиимпульс фонона определён с точностью до  $\hbar\vec{G}$ , где  $\vec{G}$  - произвольный вектор обратной решётки.

Количество квантов энергии, запасённых в колебаниях на данной частоте тогда можно

интерпретировать как число фононов. Тогда из  $E(\Omega) = E_0 + \frac{\hbar\Omega}{e^{\hbar\Omega/T} - 1}$  мы можем заключить, что число фононов  $n(\Omega) = \frac{1}{e^{\hbar\Omega/T} - 1}$  описывается бозевской статистикой<sup>20</sup>.

## Квантовое рассмотрение задачи о колебаниях†.

Этот раздел является дополнительным и необязательным.

### Элементы теории вторичного квантования для статистики Бозе.

Формализм вторичного квантования будет систематически вводиться в курсе теоретической физики. Однако нам необходимы некоторые простейшие его элементы, чтобы сформировать удобный в некоторых применениях язык. Систематическое изложение имеется в [13]. Мы сформулируем лишь некоторый минимум сведений.

Пусть у нас есть набор состояний системы многих частиц с волновыми функциями  $\{\psi_k\}$ , в каждом из которых находится  $N_k$  частиц. Произвольность  $N_k$  подразумевает бозевскую статистику, но аналогичный подход может быть сформулирован и для ферми-частиц [13]. Эти числа будем называть числами заполнения. Состояние системы, очевидно, можно полностью задать набором чисел заполнения  $\{N_k\}$ . Такое представление в виде чисел заполнения называется вторичным квантованием.

Определим оператор  $\hat{a}_n$ , который преобразует состояние системы следующим образом:

$$\hat{a}_n |N_1, N_2, \dots, N_n, \dots\rangle = \sqrt{N_n} |N_1, N_2, \dots, N_n - 1, \dots\rangle$$

и эрмитово сопряжённый к нему оператор:

$$\hat{a}_n^+ |N_1, N_2, \dots, N_n, \dots\rangle = \sqrt{N_n + 1} |N_1, N_2, \dots, N_n + 1, \dots\rangle.$$

Эти операторы называют операторами уничтожения и рождения частиц в  $n$ -ом состоянии, соответственно.

Непосредственной проверкой можно убедиться, что  $\hat{a}_n \hat{a}_n^+ = N_n + 1$ , а  $\hat{a}_n^+ \hat{a}_n = N_n$ . То есть для их коммутатора  $[\hat{a}_n, \hat{a}_n^+] = \hat{a}_n \hat{a}_n^+ - \hat{a}_n^+ \hat{a}_n = 1$ . Это коммутационное соотношение иногда называют бозевским, для ферми-частиц аналогичное рассмотрение даст «антикоммутатор»  $[\hat{a}_n, \hat{a}_n^+] = \hat{a}_n \hat{a}_n^+ + \hat{a}_n^+ \hat{a}_n = 1$ .

Пусть гамильтониан нашей системы частиц  $\hat{H} = \sum_n \hat{H}_n^{(1)} + \sum_{n,n'} U^{(2)}(\vec{r}_n, \vec{r}_{n'}) + \dots$ , где

$$\hat{H}_n^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n + U^{(1)}(\vec{r}_n)$$

гамильтониан отдельной частицы во внешнем поле,  $U^{(2)}$  -

потенциал парных взаимодействий и так далее.

Посмотрим какой вид будет иметь этот гамильтониан в представлении вторичного квантования. Под действием одночастичного слагаемого гамильтониана частица может из состояния  $n$  перейти в какое-то другое состояние  $m$ , вероятность такого перехода определяется некоторым числом — соответствующим матричным элементом гамильтониана.

<sup>20</sup> Совершенно естественный результат, так как на языке этих квазичастиц рост амплитуды колебаний связан с накоплением квазичастиц в данном квантовомеханическом состоянии — то есть запрета Паули, характерного для ферми-частиц, заведомо нет.

Это же изменение состояния в представлении вторичного квантования означает, что число заполнения  $n$ -ого состояния уменьшилось на 1, а число заполнения  $m$ -ого состояния увеличилось на 1. Это изменение состояния системы может быть описано оператором  $\hat{a}_m^+ \hat{a}_n$ . Аналогично, при двухчастичном взаимодействии в результате взаимодействия будут меняться состояния двух частиц и действие парного слагаемого в гамильтониане в представлении вторичного квантования будет описываться членами вида  $\hat{a}_m^+ \hat{a}_n \hat{a}_m' \hat{a}_n'$ , и так далее. То есть, оставляя в стороне вопрос о точном вычислении коэффициентов:

$$\hat{H} = \sum_{n,m} H_{nm}^{(1)} \hat{a}_m^+ \hat{a}_n + \sum_{n,n',m,m'} H_{nn'mm'}^{(2)} \hat{a}_m^+ \hat{a}_n \hat{a}_m' \hat{a}_n' + \dots$$

Для невзаимодействующих частиц гамильтониан будет содержать только первое слагаемое. А если кроме того операторы рождения и уничтожения выбраны «удачно» и матрица  $H_{nm}^{(1)}$  диагональна, то  $\hat{H} = \sum_n \varepsilon_n \hat{a}_n^+ \hat{a}_n$ , где  $\varepsilon_n$  естественно имеет смысл энергии одной частицы в  $n$ -ом состоянии (напомним, что  $\hat{a}_n^+ \hat{a}_n = N_n$ ).

Все эти рассуждения обратимы, это по сути вопрос выбора базиса волновых функций. Поэтому верно следующее<sup>21</sup>: если мы каким-то образом преобразовали гамильтониан нашей сложной системы к виду  $\hat{H} = \sum_{n,m} \varepsilon_n \hat{a}_n^+ \hat{a}_n$  с операторами  $\hat{a}_n$  и  $\hat{a}_n^+$ , удовлетворяющими бозевскому или фермиевскому коммутационному соотношению, то операторы  $\hat{a}_n$  и  $\hat{a}_n^+$  можно интерпретировать как операторы уничтожения и рождения неких квазичастиц с энергией  $\varepsilon_n$  и рассматривать свойства исходно сложной системы на простом языке газа новых *невзаимодействующих* квазичастиц. При этом коммутационные соотношения операторов  $\hat{a}_n$  и  $\hat{a}_n^+$  автоматически покажут нам статистику (фермиевскую или бозевскую) получающихся частиц.

## **Преобразование гамильтониана цепочки атомов в гармоническом приближении.**

Проиллюстрируем этот подход на примере задачи о колебаниях решётки. Эта задача в гармоническом приближении может быть решена в рамках квантового подхода. Дальнейший вывод приводится для сведения, не являясь необходимым для изучения. Основная идея последующих вычислений — подобрать некоторое преобразование операторов исходных физических величин нашей задачи так, чтобы получить в результате гамильтониан некоторых невзаимодействующих квазичастиц, поэтому промежуточные вычисления могут быть пропущены в рамках нашего курса.

Рассмотрим упрощённый пример цепочки атомов массы  $M$ , находящихся в квадратичном потенциале [14]. Гамильтониан такой цепочки из  $N$  атомов, выраженный через операторы координаты и импульса:  $\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M} \hat{p}_j^2 + \frac{C}{2} (x_{j+1} - x_j)^2$ .

Проведём фурье-преобразование операторов координаты и импульса:

$$\begin{aligned} x_r &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k X_k e^{ikr} \\ \hat{p}_r &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k P_k e^{-ikr} \end{aligned}$$

здесь различный выбор знака в комплексной экспоненте необходим для дальнейшего

<sup>21</sup> И это утверждение по сути и содержит нужную нам в курсе общей физики информацию.

выполнения коммутационных соотношений, на данном этапе он является вопросом определения. Эрмитовость операторов координаты и импульса требует, чтобы  $X_k = X_{-k}^+$  и  $P_k = P_{-k}^+$ .

С учётом таких преобразований:

$$\sum_j (x_{j+1} - x_j)^2 = \frac{1}{N} \sum_{j,k,k'} X_k e^{ikr_j} (e^{ika} - 1) X_{k'} e^{ik'r_j} (e^{ik'a} - 1),$$

суммирование по  $j$  даёт  $\delta_{k,k'}$  и эта сумма обращается в

$$\sum_k X_k X_{-k} (e^{ika} - 1)(e^{-ika} - 1) = 2 \sum_k X_k X_{-k} (1 - \cos(ka)),$$

импульсная часть гамильтониана суммируется аналогично. Получаем:

$$\hat{H} = \sum_k \frac{1}{2M} P_k P_{-k} + C(1 - \cos(ka)) X_k X_{-k}.$$

Коммутационное соотношение операторов  $P_k$  и  $X_{k'}$  оказывается таким же как и для координаты и импульса:

$$[X_{k'}, P_k] = \frac{1}{N} \sum_{r,s} [x_r, \hat{p}_s] e^{-ikra} e^{ik'sa} = i\hbar \sum_{r,s} \delta_{rs} e^{-ikra} e^{ik'sa} = i\hbar \delta_{k,k'}.$$

Проведём линейное преобразование:

$$a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar M \omega_k}} (M \omega_k X_{-k} - iP_k)$$

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2\hbar M \omega_k}} (M \omega_k X_k + iP_{-k}),$$

здесь  $\omega_k = \sqrt{\frac{2C}{M}(1 - \cos(ka))} = \omega_{-k}$ .

Операторы  $a_k$  и  $a_k^+$  подчиняются бозонному коммутационному соотношению

$$[a_k, a_{k'}^+] = \frac{1}{\sqrt{4M^2 \hbar^2 \omega_k \omega_{k'}}} (-iM \omega_k [X_k, P_{k'}] + iM \omega_{k'} [P_{-k}, X_{-k'}]) = \delta_{k,k'},$$

а гамильтониан может быть выражен через них:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_k \frac{1}{2M} P_k P_{-k} + C(1 - \cos(ka)) X_k X_{-k} = \\ &= \hbar \sum_k \omega_k \left( \frac{1}{2} \frac{P_k}{\sqrt{M \omega_k \hbar}} \frac{P_{-k}}{\sqrt{M \omega_k \hbar}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega_k M}{\hbar}} X_k \sqrt{\frac{\omega_k M}{\hbar}} X_{-k} \right) = \\ &= \hbar \sum_k \omega_k \left( \left( \frac{1}{\sqrt{2M \hbar \omega_k}} \right)^2 (P_k P_{-k} + (M \omega_k X_k)(M \omega_k X_{-k})) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \hbar \sum_{k=-\pi/a}^{k=\pi/a} \omega_k \left( \left( \frac{1}{\sqrt{2M \hbar \omega_k}} \right)^2 (P_k P_{-k} + P_{-k} P_k + (M \omega_k X_k)(M \omega_k X_{-k}) + (M \omega_k X_{-k})(M \omega_k X_k)) \right) \end{aligned}$$

в последней строке мы зафиксировали выбор  $k$ , по которым идёт суммирование симметричным относительно нуля образом (что естественно совпадает с суммированием по первой зоне Бриллюэна, но формально требование выбора неэквивалентных  $k$  требует лишь чтобы они пробежали период  $2\pi/a$ ). Этот выбор позволяет, не меняя суммы,

поменять знак у индекса  $k$ , либо записать «симметризованный» по  $k$  и  $-k$  вид суммы введя дополнительный множитель  $1/2$ . Операторное выражение в скобках как легко проверить выражается через бозонные операторы:

$$\hat{H} = \frac{1}{4} \hbar \sum_{k=-\pi/a}^{k=\pi/a} \omega_k (a_k a_k^+ + a_k^+ a_k + a_{-k} a_{-k}^+ + a_{-k}^+ a_{-k}) .$$

Слагаемые с индексом  $-k$  возникают для компенсации смешанных членов типа  $X_k P_k$ . Производя, пользуясь симметрией пределов суммирования, замену индекса  $-k$  на  $k$  получаем окончательно:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hbar \sum_k \omega_k (a_k a_k^+ + a_k^+ a_k) = \hbar \sum_k \omega_k \left( a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sum_k \omega_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) .$$

Операторы  $a_k$  и  $a_k^+$  могут быть интерпретированы как операторы уничтожения и рождения квазичастиц (фононов). Они подчиняются статистике Бозе, так как удовлетворяют бозонным коммутационным соотношениям. Зависимость  $\omega_k = \sqrt{\frac{2C}{M} (1 - \cos(ka))}$  описывает спектр фононов и совпадает с найденным ранее модельным результатом в «модели шариков и пружинок».

Важным следствием этого рассмотрения является то, что в гармоническом приближении исходный гамильтониан *точно* преобразуется в гамильтониан, содержащий только парные произведения операторов рождения и уничтожения. Это означает, что в гармоническом приближении фононы являются невзаимодействующими частицами. Взаимодействие фононов возникнет только при учёте ангармонизма во взаимодействии атомов, это приведёт к появлению в преобразованном гамильтониане произведений нескольких операторов (например, кубический член в потенциале межатомного взаимодействия приведёт к появлению членов типа  $a_{k+k'}^+ a_k a_{k'}$ , что соответствует уничтожению фононов с волновыми векторами  $k$  и  $k'$  и рождению вместо них одного фонона с волновым вектором  $k+k'$ ).

## Амплитуда тепловых и квантовых колебаний атомов в кристалле.

Применим теперь развитые представления об описании колебаний атомов в кристалле для определения характерной величины отклонения атомов в кристалле от равновесного положения (от геометрически строгого положения в идеальной кристаллической структуре). Эти результаты понадобятся нам в дальнейшем при изучении явлений переноса, а качественные результаты для низкоразмерных систем имеют фундаментальное значение. Кроме того, учёт таких колебаний необходим в точном структурном анализе кристаллических структур, при определении вероятности эффекта Мессбауэра.

Рассмотрим сначала изолированную волну упругой деформации  $u(\vec{r}_i, t) \equiv u_i(t) = A \cos(\vec{k} \vec{r}_i - \omega t)$ , бегущую по кристаллу. Определим, какая энергия запасена в такой волне. Для простоты рассмотрим сначала продольную волну в кристалле, содержащем только один сорт атомов:  $E = \sum_i C \frac{(u_i - u_{i+1})^2}{2} + m \frac{(du_i/dt)^2}{2}$ .

Воспользуемся тем, что полная энергия волны сохраняется и, таким образом, равна средней энергии:  $E \equiv \bar{E}$ , а при усреднении воспользуемся тем, что  $\overline{\cos^2(\vec{k} \vec{r} - \omega t)} = \frac{1}{2}$ . Также при

гармонических колебаниях средние потенциальная и кинетическая энергии совпадают, поэтому при вычислении удобнее выразить ответ через среднюю кинетическую энергию, так как она определяется производной смещения на данном узле, а не разностью смещений на соседних узлах<sup>22</sup>:  $E = \bar{E} = \sum_i 2m \frac{(du_i/dt)^2}{2} = \frac{M \omega^2 A^2}{2}$ , где  $M = Nm$  масса всего кристалла.

С другой стороны, по общим соображениям о квантовании энергии в гармоническом осцилляторе  $E = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ , где  $n$  — число квантов колебаний.

Отсюда для равновесной среднеквадратичной амплитуды этой гармонике колебаний с данным волновым вектором:

$$\langle A_k^2 \rangle = \frac{2\hbar}{M \omega(\vec{k})} \left( n_k + \frac{1}{2} \right),$$

где  $n_k$  — равновесное число квантов в этой моде колебаний, определяемое статистикой Бозе-Эйнштейна.

Для поперечных волн ответ будет таким же — эти волны также представляют собой гармонические колебания и для кинетической энергии атомов в таких колебаниях могут быть сделаны те же вычисления.

Нас интересует средний (по времени или по кристаллу) квадрат отклонения атома от положения равновесия  $\langle (u(\vec{r}, t))^2 \rangle$ . Эти колебания могут быть разложены по возможным плоским волнам  $\vec{u}(\vec{r}, t) = \sum_{k, \alpha} \vec{A}_{k, \alpha} \cos(\vec{k} \vec{r} - \omega_k t + \phi_k)$ , где индекс  $\vec{k}$  соответствует суммированию по всем разрешённым граничными условиями волновым векторам в первой зоне Бриллюэна, а индекс  $\alpha$  — поляризациям.

При возведении в квадрат и усреднении ненулевые слагаемые дадут только члены с одинаковыми  $\vec{k}$ , при учёте различных поляризаций воспользуемся ортогональностью направлений колебаний в них. В результате получим:

$$\langle (u(\vec{r}, t))^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k, \alpha} \langle A_{k, \alpha}^2 \rangle.$$

Подставляя результаты для равновесной амплитуды колебаний и считая законы дисперсии для всех учитываемых  $N_P$  поляризаций одинаковыми, окончательно получаем:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k, \alpha} \langle A_{k, \alpha}^2 \rangle = \frac{\hbar N_P}{M} \sum_k \frac{n_k + 1/2}{\omega(\vec{k})} = \frac{\hbar N_P}{\rho} \int \frac{n_k + 1/2}{\omega(\vec{k})} \frac{d^D k}{(2\pi)^D},$$

<sup>22</sup> При вычислении энергии деформации для длинноволновых колебаний (которые, как показывает ответ, наиболее важны в этой задаче) появится градиент смещения:

$$A \cos(\omega t - kx_{n+1} + \phi) - A \cos(\omega t - kx_n + \phi) = 2A \sin\left(\omega t - k \frac{x_{n+1} + x_n}{2} + \phi\right) \sin \frac{ka}{2} \approx$$

$$\approx (ka) A \sin\left(\omega t - k \frac{x_{n+1} + x_n}{2} + \phi\right)$$

. Возводя в

квадрат и усредняя, получим для энергии  $E = \frac{NC(ka)^2 A^2}{2}$ . Отметим также, что возникновение

множителя  $(ka)^2$  находится в соответствии с известными результатами:  $\omega = sk$  и  $s = a \sqrt{\frac{C}{M}}$ . Так

что оба конечных выражения для энергии тождественны, но через кинетическую энергию ответ получается быстрее.

где интегрирование идёт по первой зоне Бриллюэна,  $D$  – размерность кристалла, а  $\rho$  – плотность (в двумерном и одномерном случае — плотность на единицу площади и погонная плотность, соответственно).

Отметим несколько следствий этого результата.

Во-первых, он позволяет вычислить среднеквадратичное отклонение атома от положения равновесия при нулевой температуре. Отсутствие точно определённой позиции атомов при нулевой температуре — это фундаментальное свойство квантового осциллятора. Эту делокализацию атомов кристалла вблизи равновесного положения называют *нулевыми колебаниями*. Часто вводят для их описания величину *амплитуды нулевых колебаний*, формально определяемую для квантового осциллятора, как амплитуда отклонения классического осциллятора той же жёсткости при которой потенциальная энергия равна  $\hbar\omega/2$ . Амплитуда нулевых колебаний отличается от среднеквадратичного смещения атома численным множителем  $\sqrt{2}$ .

Для вычисления вспомним, что при нулевой температуре все числа заполнения  $n_k$  равны нулю и тогда  $\langle u_0^2 \rangle = \frac{\hbar N_P}{2\rho} \sum_i \int \frac{1}{\omega(\vec{k})} \frac{d^D k}{(2\pi)^D}$

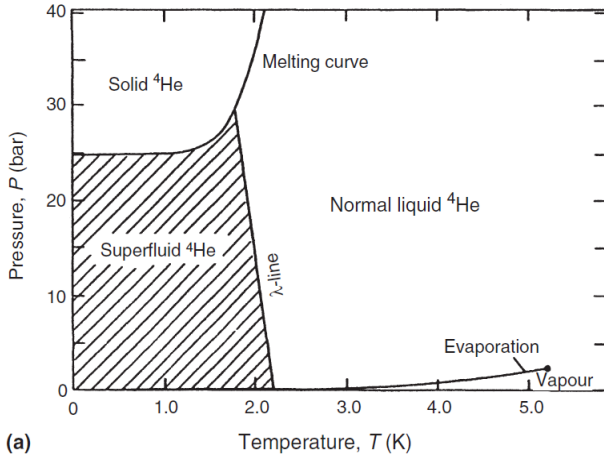
Для акустических мод  $\omega = sk$ , и у этого интеграла может быть особенность при  $\omega = 0$ . В частности, в одномерном случае этот интеграл расходится логарифмически в длинноволновом пределе  $k = 0$ .

Это означает, что одномерный кристалл в привычном нам смысле существовать не может — за счёт нулевых колебаний атомы могут смещаться на бесконечно большое расстояние от своей исходной позиции.<sup>23</sup> В двух и трёхмерном случае интеграл оказывается конечным, он может быть достаточно просто вычислен в дебаевском приближении.

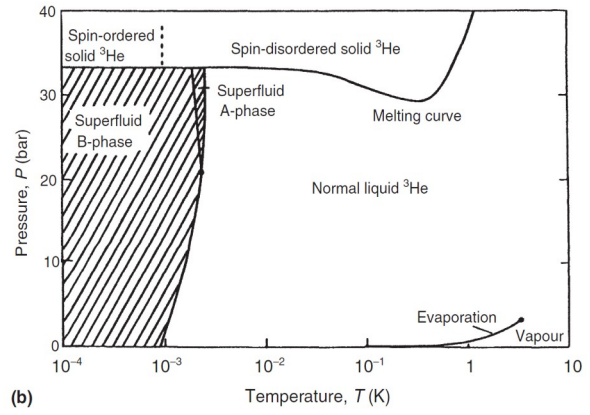
Вычислим среднеквадратичное смещение атомов в трёхмерном случае в дебаевской модели с использованием известной модельной связи между скоростью звука и жёсткостью межатомных связей:  $\langle u_0^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2\rho} \int_0^{k_D} \frac{1}{sk} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{3\hbar k_D^2}{2(2\pi)^2 \rho s} \propto \frac{(1/a)^2}{(m/a^3)a\sqrt{Clm}} = \frac{1}{\sqrt{Cm}}$ . Таким

образом, чем легче атом и чем мягче «межатомные пружинки» в кристалле, тем больше амплитуда нулевых колебаний. Поэтому квантовые свойства очень ярко проявляются в кристаллах гелия (для гелия малы и массы атомов, и слабы межатомные связи между атомами инертного газа). Амплитуда нулевых колебаний в кристаллах гелия достигает 1/3 межатомного расстояния, и из-за этих колебаний имеется большая подвижность атомов гелия и присутствует большое количество вакансий («пустых» мест на месте атомов идеальной кристаллической структуры). Из-за этого твёрдый гелий может существовать только при давлениях выше 25-30 атмосфер даже при очень низких температурах: в отличие от других веществ на фазовой диаграмме гелия нет тройной точки, в которой бы встречались жидкая, твёрдая и газообразная фазы (см. рисунки 12, 13).

23 Строго говоря, мы не показали, что нарушится трансляционная инвариантность — для этого нужно анализировать не смещение одного атома, а парные корреляции между положениями различных атомов. Однако очевидно, что, даже если парные корреляции сохранятся, такое состояние, когда атомы смещаются на большие расстояния в результате квантовых флуктуаций не соответствует привычному нам представлению о «твёрдом» кристалле.



(a) Temperature, T (K)



(b) Temperature, T (K)

Рисунок 12: Фазовая диаграмма гелия-4. Из книги [2]. На кривой кипения  $\lambda$ -точка гелия-4 соответствует давлению около 38 мм. ртутного столба.

Рисунок 13: Фазовая диаграмма гелия-3 при низких температурах. Эффект Померанчука обуславливает рост давления плавления с охлаждением при температурах ниже 0.3K. Из книги [2].

При конечных температурах в двумерном случае интеграл опять оказывается логарифмически расходящимся в длинноволновом пределе при  $\hbar\omega \ll T$  :  $\int \frac{1}{\omega} n d^2k \propto \int \frac{1}{\omega} \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \omega d\omega \approx \int \frac{T d\omega}{\hbar\omega}$  . Таким образом, двумерный кристалл (в привычном нам смысле) оказывается термодинамически неустойчив и разрушается длинноволновыми тепловыми флуктуациями.

Наконец, заметим что при высоких температурах (больше дебаевской) числа заполнения велики и возбуждены все возможные колебания. Так как плотность состояний имеет максимум при дебаевской частоте, то основной вклад в среднюю амплитуду колебаний дадут фононы именно с такими энергиями. Тогда для оценки в высокотемпературном пределе для трёхмерного изотропного (кубического) кристалла имеем<sup>24</sup>:

$$\langle u^2 \rangle \approx 3 \frac{\hbar}{\rho} \int \frac{1}{\omega(\vec{k})} \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \approx \frac{3T}{(2\pi)^3 \rho} \int \frac{d^3k}{\omega^2} \sim \frac{3TV_k}{(2\pi)^3 \omega_{max}^2 \rho}$$

множитель 3 связан с числом поляризаций,  $V_k$  объём первой зоны Бриллюэна (для кубического кристалла  $V_k = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$  ,  $\omega_{max}$  - характерная частота фононов в области с максимумом плотности состояний ( $\omega_{max} \sim \omega_D$ ) . В вычислениях пользуемся тем, что при высоких температурах возбуждены колебания во всей зоне Бриллюэна и тем, что в силу ограниченности частоты максимальной (дебаевской)  $\hbar\omega/T \ll 1$  во всей зоне Бриллюэна.

Окончательно,  $\langle u^2 \rangle \sim \frac{3k_B T}{m \omega_D^2}$  . Отметим также, что  $\frac{\langle u^2 \rangle}{a^2} \sim \frac{3k_B T}{m \omega_D^2 a^2} \sim \frac{k_B T}{m s^2 / 2}$  . Для скорости

24 Более формальное вычисление прямолинейно в рамках дебаевского приближения:

$$\langle u^2 \rangle = 3 \frac{\hbar}{\rho} \int_0^{\omega_D} \frac{1}{\omega} \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3 s^3} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\hbar}{\rho s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{T^2}{\hbar \rho s^3} \int_0^{\hbar\omega_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}$$

температурах  $T \gg \hbar\omega_D = \Theta_D$  верхний предел интеграла мал по сравнению с единицей, экспоненту

можно разложить и интеграл равен  $\frac{\hbar\omega_D}{T}$  . Окончательно  $\langle u^2 \rangle = \frac{3}{2\pi^2} \frac{T\omega_D}{\rho s^3} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{k_D^3}{\rho \omega_D^2} T$  ,

аналогичное полученной оценке.



звука 3 км/сек и массы атома 40 а.е.м. энергия  $ms^2/2$  соответствует 20000 К, так что при реалистичных условиях существования кристалла  $\frac{\langle u^2 \rangle}{a^2} \ll 1$  .

Таким образом, при высоких температурах характерная площадь, заметаемая атомом при тепловых колебаниях оказывается пропорциональна температуре. Эта площадь связана с эффективным сечением рассеяния на тепловых колебаниях решётки и будет фигурировать в дальнейшем при анализе явлений переноса в твёрдом теле.