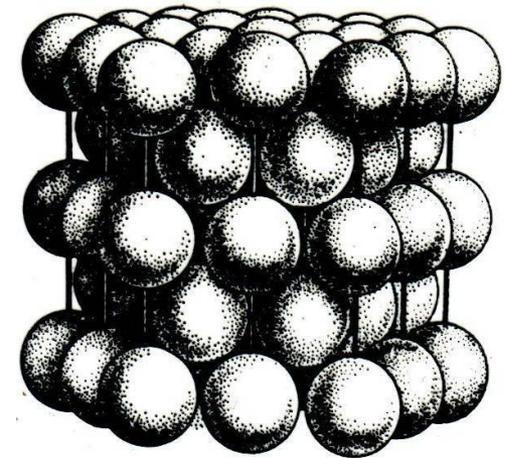
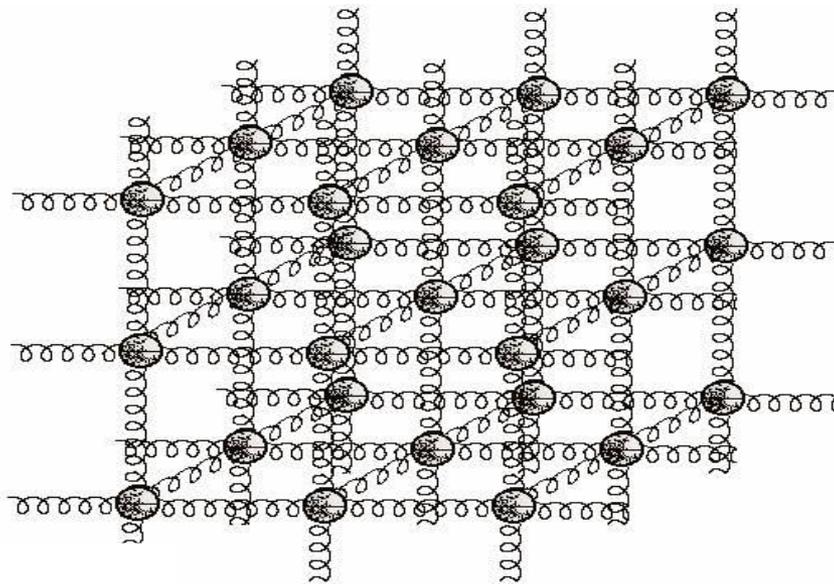
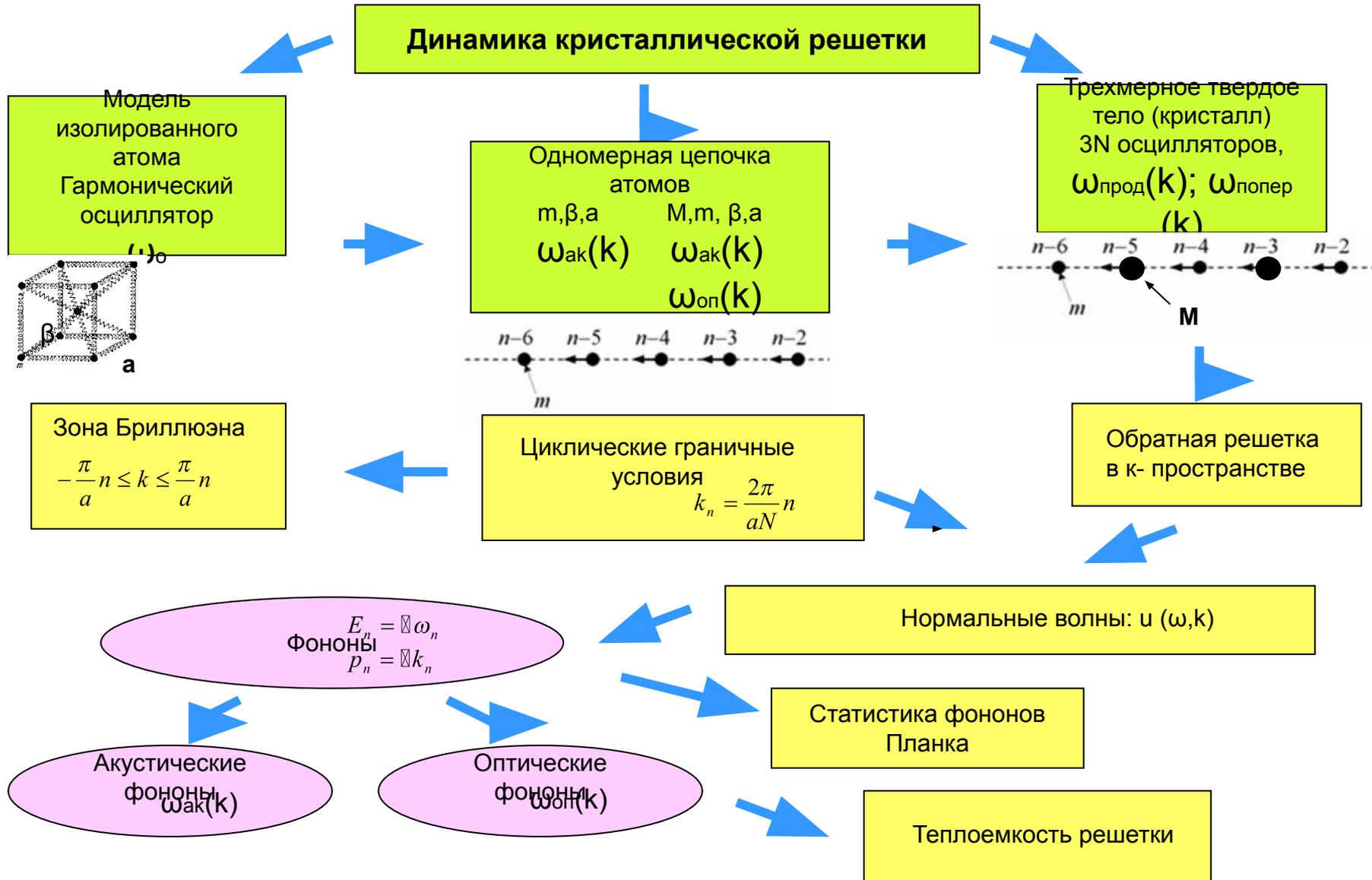


ТЕМА 2

Динамика кристаллической решетки



Блок связей основных понятий и определений



Модель изолированного атома

Простейшей моделью, описывающей движение атома, является **модель изолированного атома**, в которой атом рассматривается в виде точечной массы m , закрепленной на пружинных связях относительно **неподвижных опор** (соседних атомов).

В гармоническом приближении в случае изотропной кубической решетки для потенциальной энергии $V(u)$ как функция малого смещения атома u из положения равновесия можно записать

$$V(u) = \frac{1}{2} \beta \cdot u^2,$$

где β – параметр упругости материала (жесткость связей).

Соответствующая сила, противостоящая смещению атома из положения равновесия:

$$F(u) = -\frac{dV(u)}{du} = -\beta \cdot u.$$

Смещение атома из положения равновесия в зависимости от времени t

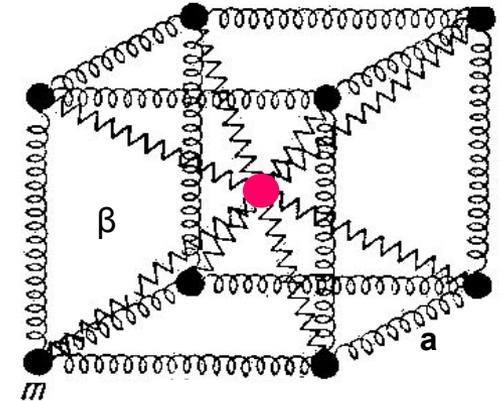
$$u = A_0 \sin \omega_0 t, \quad \omega_0 = \sqrt{\beta/m}$$

где ω_0 – частота собственных колебаний атома массой m .

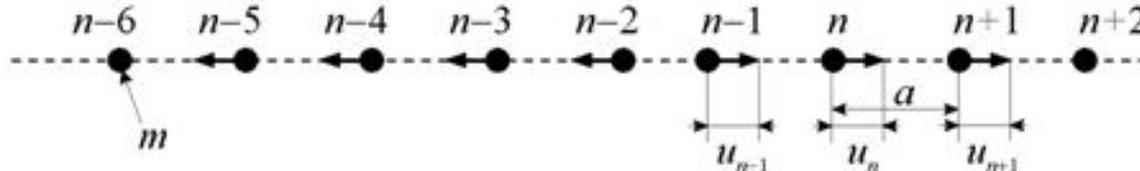
Параметр упругости материала в рамках закона Гука (механическое напряжение пропорционально относительной деформации) определяется выражением: $\beta = 4aY$, где a – параметр решетки, Y – модуль Юнга.

Для кристалла **меди** находим для частоты колебаний атомов при заданных допущениях значение:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}} = \sqrt{\frac{4aY}{A_{Cu}m_H}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 3.61 \cdot 10^{-10} \cdot 1.15 \cdot 10^{11}}{63.5 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}}} = 4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$



Одномерная цепочка атомов одного сорта



Каждый атом смещается только вдоль цепочки, что следует из требования одномерности модели. Пусть атомы связаны между собой *квазиупругой* силой F с коэффициентом упругости β .

Найдем уравнение движения n -го атома в цепи.

При произвольных смещениях на каждый n -й атом будет действовать сила со стороны других атомов, отстоящих от него на p межатомных расстояний.

В соответствии с законом Гука для **пары атомов с номерами n и $n+p$** эту силу можно представить в виде

$$F_{n,p} = -\beta_p (u_n - u_{n+p})$$

Суммарная сила, действующая на n -й атом со стороны всех атомов цепочки, будет

$$F_n = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n)$$

Уравнение движения n -го атома под действием силы F_n

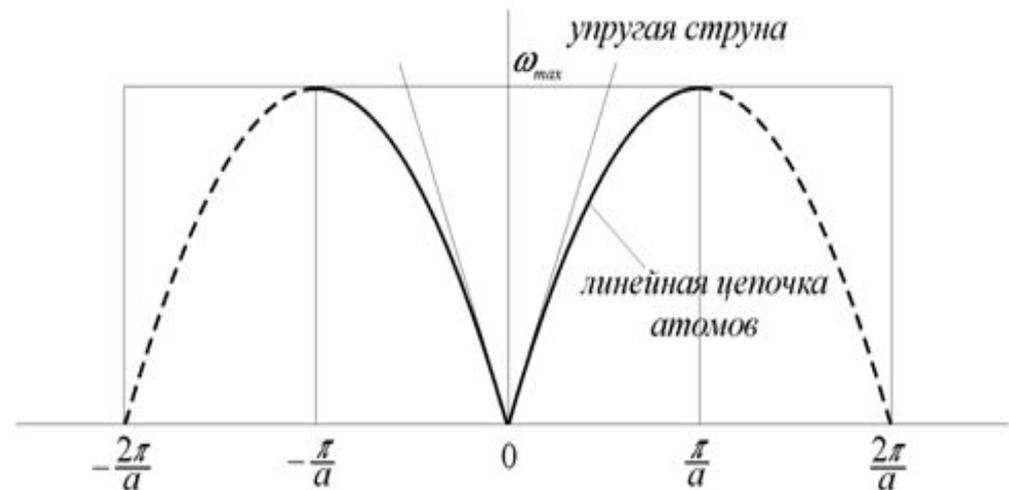
$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n)$$

Решение этого уравнение будем искать в виде суперпозиции бегущих волн:

$$u_{n+p} = u_0 \cdot \exp(i(n+p)ka) \exp(-i\omega t)$$

Дисперсионные уравнение

$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \sin \frac{ka}{2}$$



Одномерная цепочка атомов одного сорта

$$k = 6\pi/6a \quad \lambda = 2.00a \quad \omega_k = 2.00\omega$$



$$k = 5\pi/6a \quad \lambda = 2.40a \quad \omega_k = 1.93\omega$$



$$k = 4\pi/6a \quad \lambda = 3.00a \quad \omega_k = 1.73\omega$$



$$k = 3\pi/6a \quad \lambda = 4.00a \quad \omega_k = 1.41\omega$$



$$k = 2\pi/6a \quad \lambda = 6.00a \quad \omega_k = 1.00\omega$$



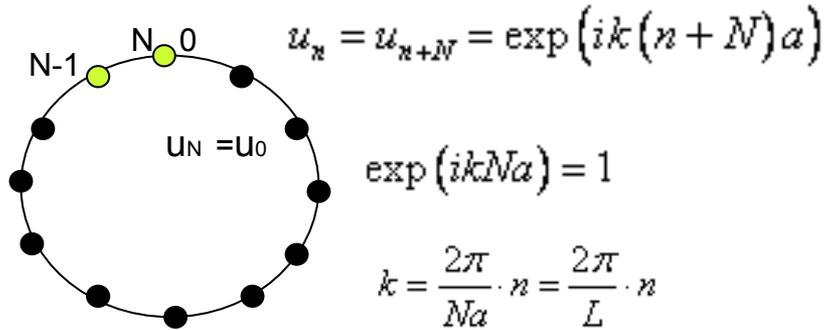
$$k = 1\pi/6a \quad \lambda = 12.00a \quad \omega_k = 0.52\omega$$



Циклические Граничные условия Борна–Кармана

В цепочке из N атомов могут распространяться колебания не с любыми значениями длины волны, имеется дискретный набор волн, соответствующий разрешенным значениям волнового вектора k .

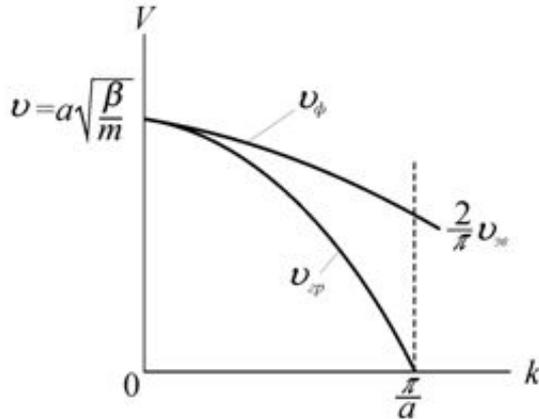
Циклические граничные условия (*граничные условия Борна–Кармана*) позволяют рассматривать процесс распространения упругих волн без учета эффектов отражения на границах кристалла.



Колебательное движение атомов одномерной монокристаллической цепочки может быть описано значениями частот ω и волновых чисел k , находящимися в области

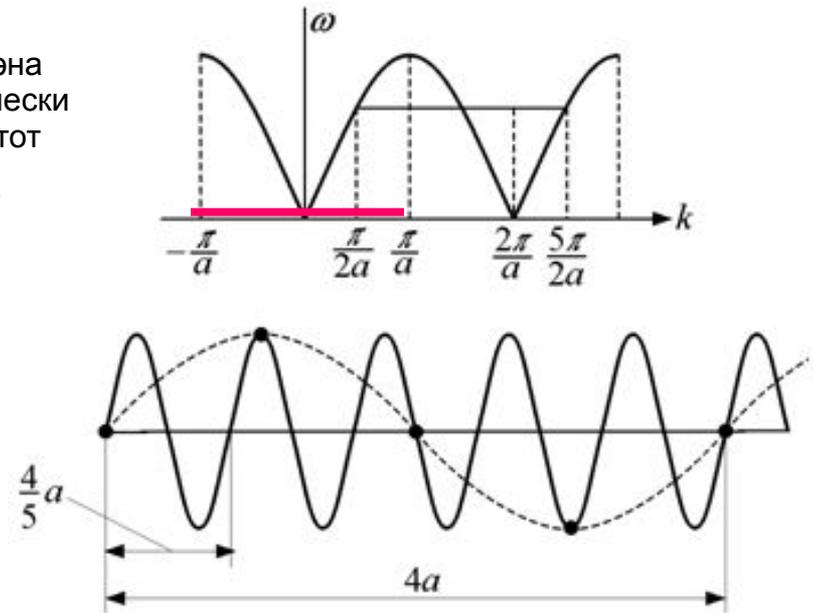
$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

называемой первой зоной Бриллюэна

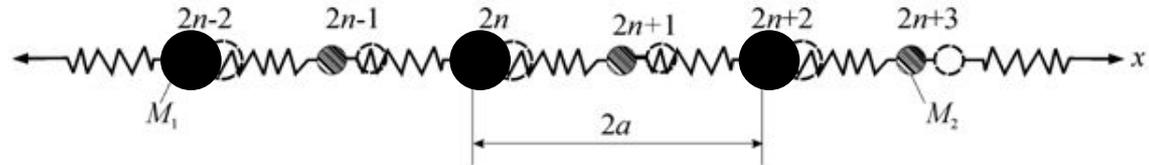


Зависимость фазовой и групповой скоростей от волнового числа k

Внутри зоны Бриллюэна сосредоточены все физически реальные значения частот и волновых чисел.



Одномерная цепочка атомов двух сортов



Обозначим $2n$ четное положение равновесия атомов с массой M_1 , а $2n+1$ – нечетное для атомов с массой M_2 . Будем учитывать взаимодействие только соседних атомов. Тогда на выбранные атомы будут действовать силы

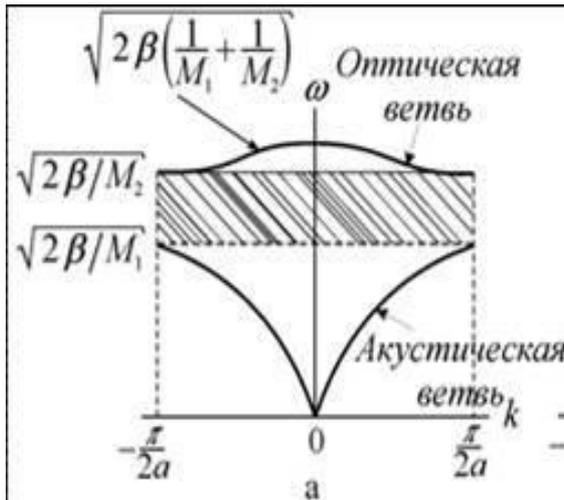
$$F_{2n+1} = \beta(u_{2n+2} - u_{2n+1}) - \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1})$$

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

Уравнения движения атомов обоих типов: $M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n})$

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

Решение системы уравнений будем искать в виде бегущих волн: $u_{2n} = u_1 \exp(i(2nka - \omega t))$
 $u_{2n+1} = u_2 \exp(i((2n+1)ka - \omega t))$



$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \cdot \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 ka} \right\}.$$

Дисперсионные кривые для двухатомной линейной цепочки в приведенной зоне Бриллюэна (полоса запрещенных частот выделена штриховкой);

Полная сумма нормальных волн с различными

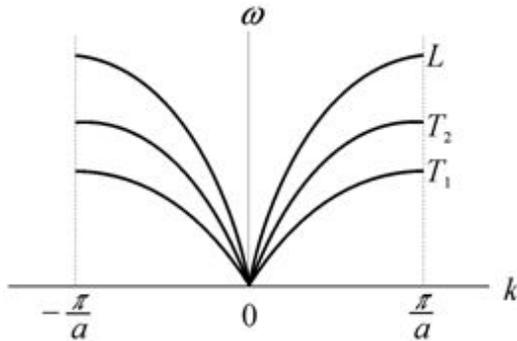
k_s описывающая движение n атома в составе цепочки

$$\left. \begin{aligned} u_n &= \sum_{s=-N/2}^{N/2-1} A_s e^{i\left(\omega_s t - \frac{2\pi}{N} S \cdot n\right)}, \\ A_s &= \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} u_n e^{-i\left(\omega_s t - \frac{2\pi}{N} S \cdot n\right)} \end{aligned} \right\} k_s = \frac{2\pi}{Na} S; S = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

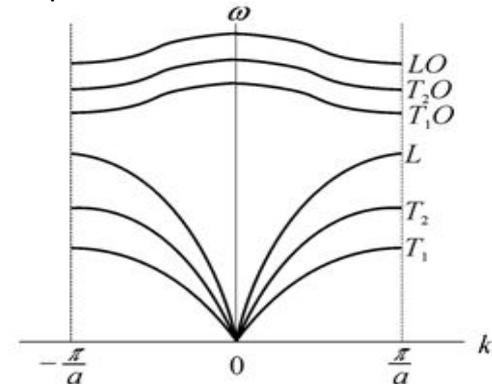
Колебания атомов трехмерной решетки

Для трехмерной решетки из одинаковых атомов массой M кристалл имеет $3N$ степеней свободы.

Решая систему из $3N$ уравнений движения и подставляя в них решения, относительно A_k для каждого значения волнового вектора k можно получить три моды колебаний, которые определяют три ветви дисперсионных соотношений.

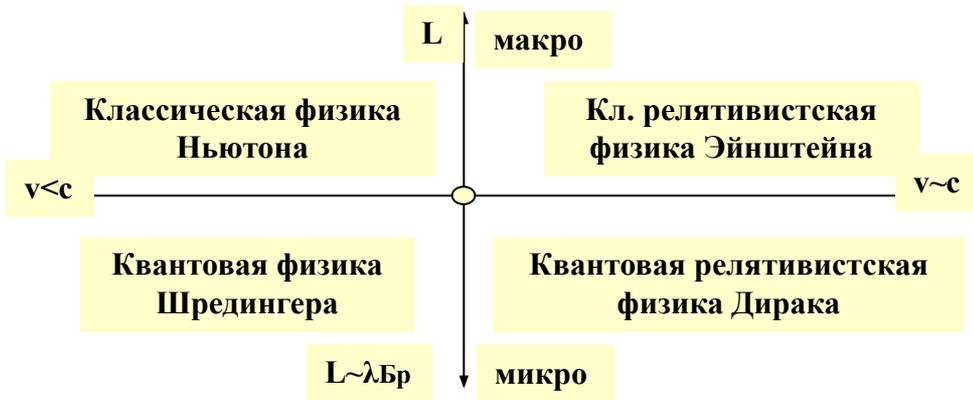


Дисперсионные кривые для примитивной трехмерной решетки Бравэ



Дисперсионные кривые для трехмерной решетки с базисом

ФОНОНЫ



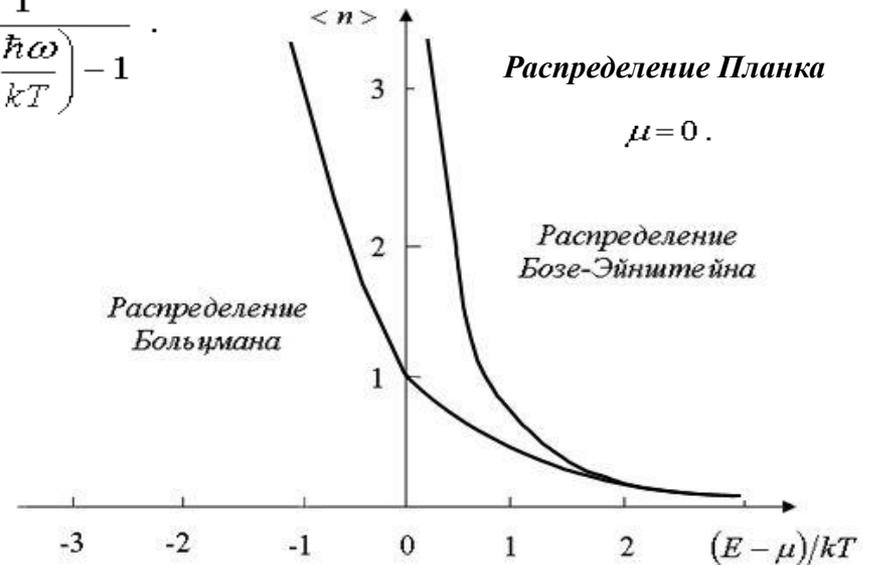
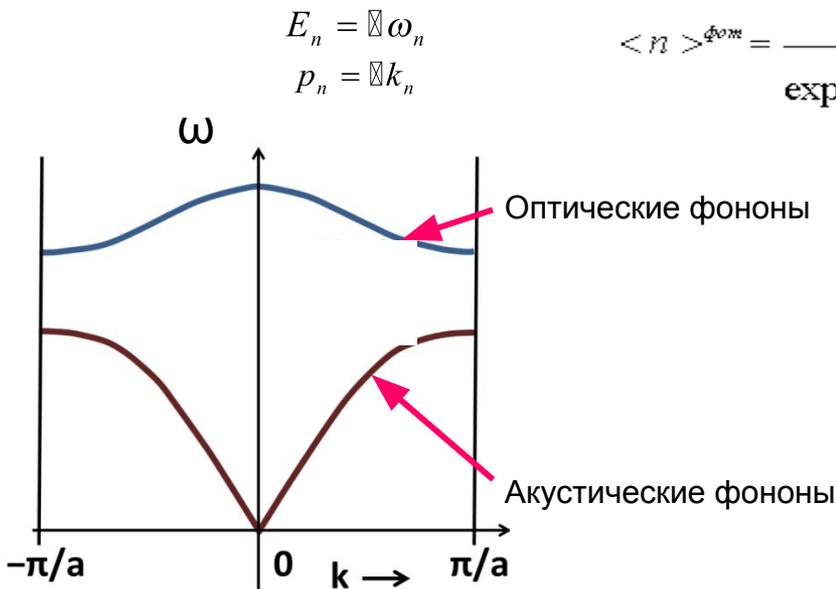
Соотношение де-Бройля

$$\lambda_{Br} = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{m^* \cdot v}$$

Фонон — квазичастица — квазичастица, введённая советским учёным Игорем Таммом.

Колебания атомов кристалла заменяются распространением в веществе системы нормальных волн, квантами которых и являются фононы.

Спин фонона равен нулю. Фонон принадлежит к числу бозонов и описывается статистикой Бозе-Эйнштейна.



Упругие волны смещений атомов. Фононы

Наиболее простой и физически наглядной моделью тепловых колебаний решетки является волновая модель. В ней нормальные колебания атомов твердого тела заменяются соответствующим набором бегущих упругих волн, удовлетворяющих циклическим граничным условиям. Циклические граничные условия, определяющие набор разрешенных значений волновых чисел, позволяют рассматривать процесс распространения упругих волн без учета эффектов отражения на границах кристалла.

Замена нормальных колебаний совокупностью бегущих волн позволяет, с одной стороны, находить соответствующие им значения частот, а с другой, используя идею квантово-волнового дуализма в квантовой механике, – ввести понятие квазичастиц, описывающих элементарные тепловые возбуждения в твердом теле, и приписать каждой такой квазичастице определенную энергию и импульс.

Такая модель предполагает, что энергия колебаний решетки, или энергия упругой волны, является квантовой величиной.

Квант энергии упругой волны называют фононом (по аналогии с фотоном). В применении к фононам справедливы все концепции корпускулярно-волнового дуализма.

Тепловые колебания атомов в кристаллах можно рассматривать как процесс термического возбуждения фононов по аналогии с термическим возбуждением фотонов, а теплопередачу – как процесс распространения фононов (так же, как процесс распространения электромагнитных волн можно связать с процессом распространения фотонов).

Одним из экспериментальных доказательств квантования упругих волн является взаимодействие их с рентгеновскими лучами и нейтронами: энергия и импульсы рентгеновских квантов и нейтронов изменяются в результате взаимодействия таким образом, что эти изменения в точности соответствуют поглощению одного или нескольких фононов. Измерение этих эффектов позволяет определить зависимость частоты от волнового вектора, т. е. закон дисперсии.

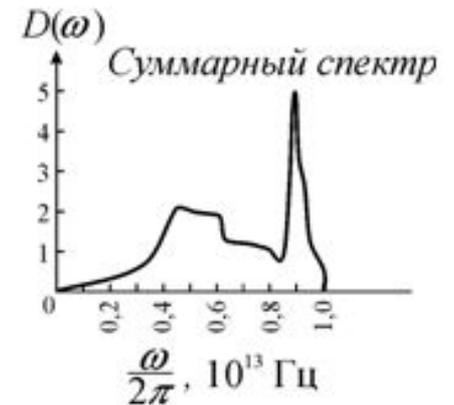
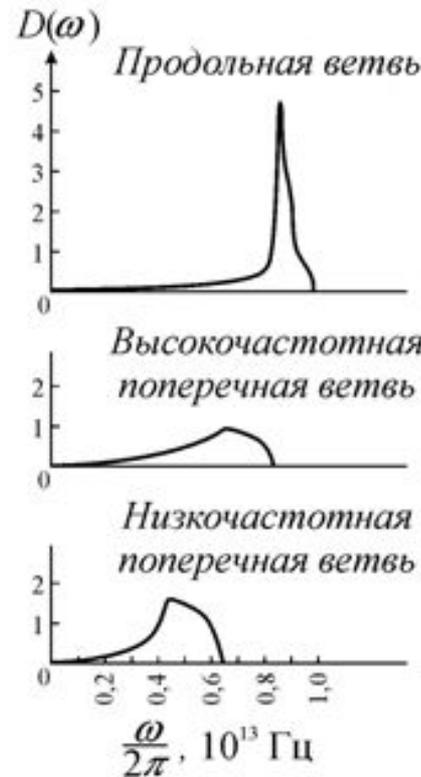
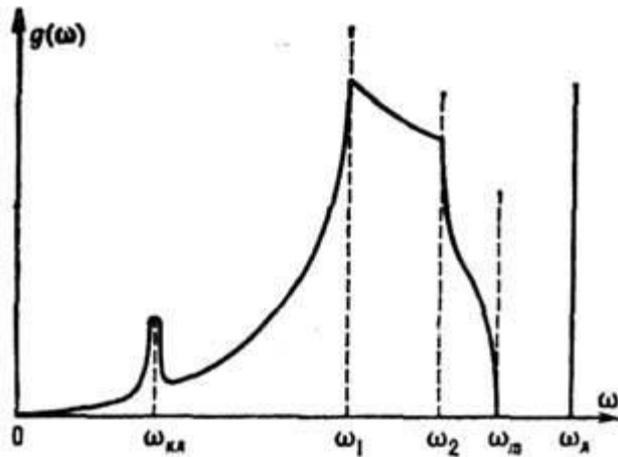
Фононные спектры в кристаллах

Спектральная плотность колебаний одномерной монокристаллической цепочки определяется формулой

$$D(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{2N}{\pi \sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

где N – число колеблющихся атомов, ω_{\max} – максимальная частота колебаний в спектральном интервале. При низких частотах $D(\omega)$ пропорциональна ω^2

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}$$



Спектр колебаний в решетке алюминия

Теплоемкость кристаллической решетки (по модели Дебая)

В термодинамике и физике твёрдого тела **модель Дебая** — метод, развитый Дебаем в 1912 г. для оценки фононного вклада в теплоёмкость твёрдых тел. В модели Дебая рассматриваются колебания кристаллической решётки как **газ квазичастиц — фононов**, при этом полагается линейная дисперсия колебаний $\omega = v_{зв} k$. Эта модель правильно предсказывает теплоёмкость при низких температурах, которая, согласно закону Дебая, пропорциональна T^3 . В пределе высоких температур теплоёмкость стремится к $3R$, согласно закону Дюлонга — Пти. При тепловом равновесии энергия E набора осцилляторов с различными частотами ω_k равна сумме их энергий:

$$E = \sum_K \langle n_K \rangle \hbar \omega_K = \int D(\omega) n(\omega) \hbar \omega d\omega \quad D(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

Подставляя под знак интеграла функцию плотности $D(\omega)$ и среднее значение возбужденных фононов $\langle n \rangle$ согласно распределению Планка, получаем:

$$E = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \right) d\omega$$

Дифференцируя внутреннюю энергию по температуре получим:

$$\frac{c_v}{Nk_B} = 9 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{Где: } x = \frac{\hbar \omega}{kT}$$

Легко проверить, что при условии $T \rightarrow \infty$ $C_{V1} = 3 \cdot R$,

$$\text{а при условии } T \rightarrow 0 \quad C_{V2} = \frac{12}{5} \pi^4 \cdot R \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

