Введение в физические свойства твёрдых тел

Лекция 6. Колебания кристаллической решётки. Фононы. Тепловые свойства твёрдых тел

Структура раздела

- Общие замечания
- Описание движения частиц в т.т.
  - Гармоническое приближение
  - Выражение для смещений как функция времени и координат
  - Закон дисперсии
  - Зоны Бриллюэна
- Взаимодействие с Э.М. полем
- Теплоёмкость кристаллической решётки

Структура раздела

- Теплоёмкость кристаллической решётки
  - Модели Дебая и Эйнштейна
  - Плотность колебательных состояний и фактор Дебая-Уоллера
- Температура плавления. Формула Линдемана
- Тепловое расширение
- Теплопроводность

Общие замечания

- Следующий шаг в изучении механических свойств т.т.
  - Учёт дискретной структуры вещества
  - Учёт квантования энергии колебаний
- Существующие теоретические подходы имеют свои ограничения (гармоническое приближение, взаимодействие между ближайшими соседями и т.д.)
- Теряется информация о непосредственной связи между механическим воздействием и откликом системы

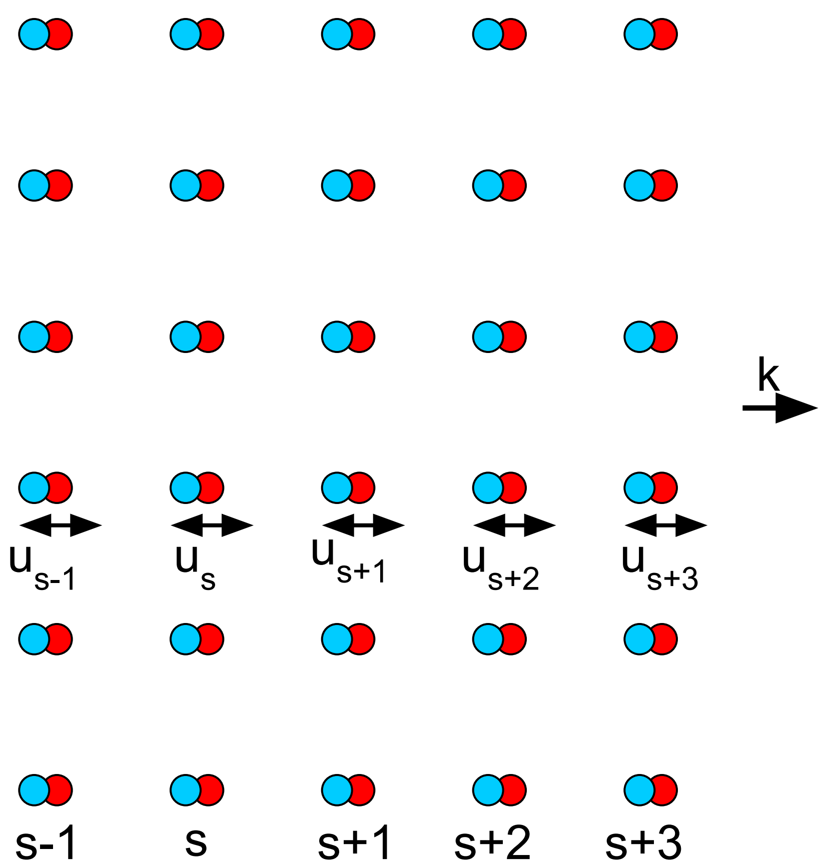
Общие замечания

- Дискретный характер строения вещества оказывает влияние на свойства деформационных колебаний в кристалле
  - Когда длина волны становится сравнимой с межатомным расстоянием, изменяется зависимость $\omega(k)$ (закон дисперсии)
  - Скорость распространения колебаний становится функцией волнового вектора

Общие замечания

- Квантование колебаний приводит к тому, что теплоёмкость т.т. Стремится к нулю при $T \to 0$
- Оно так же приводит к особенностям взаимодействия фононов с материальными частицами (нейтроны, электроны) и электромагнитными волнами
- Эти особенности заключаются в существовании неупругого рассеяния, когда происходит рождение или уничтожение кванта колебаний среды. При этом наблюдается скачкообразное изменение характеристик потока частиц, взаимодействующих с твёрдым телом

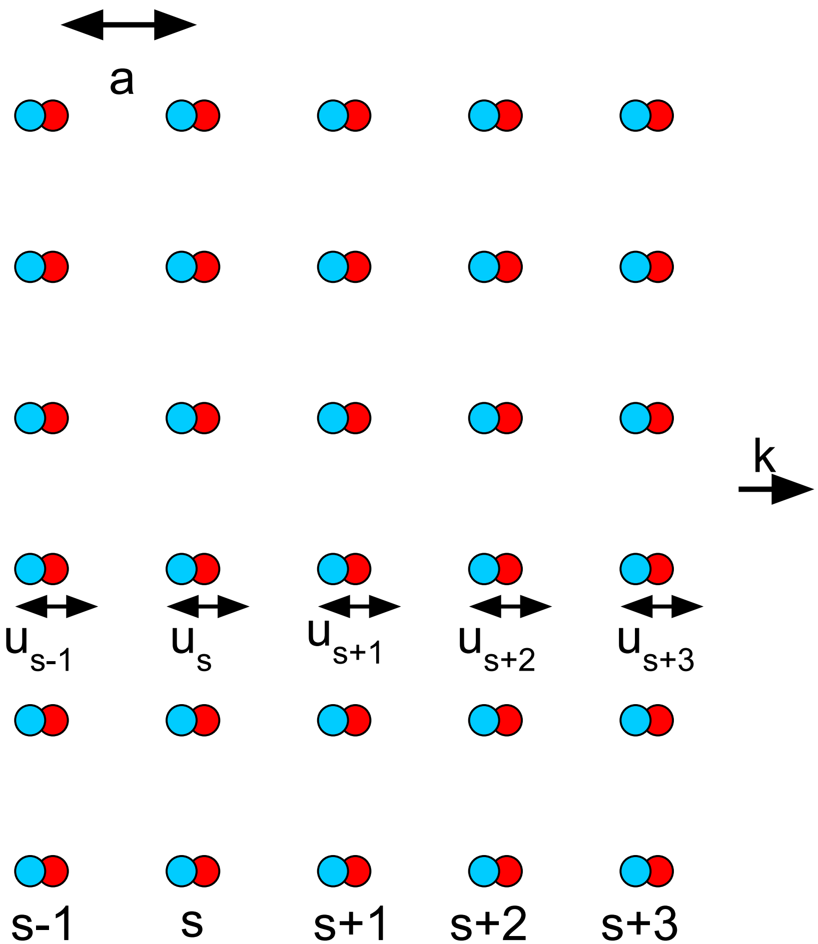
Описание движения частиц в т.т.



- Функцию, описывающую колебания решётки можно получить как решение уравнений движения:

  $F_s = M\ddot{u}_s$, где F_s - сила действующая на атом плоскости s, M – масса атома, $\ddot{u}_s$ его ускорение

Описание движения частиц в т.т.



- В приближении закона Гука:

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s)$$

- Можно показать, что для системы из двух атомов силовая постоянная связана с потенциалом взаимодействия U:

$$C = \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R_0}$$

Описание движения частиц в т.т.

- Использование закона Гука соответствует гармоническому приближению
- Существует и другой подход к составлению уравнений движения:

$$M_s \ddot{u}_s = \sum_p W_{s,p} u_p$$

- $W_{s,p}$ – тензорная величина. Имеет смысл силы, действующей на частицу s при смещении частицы p на u_p.

Описание движения частиц в т.т.

- Решение уравнения движения ищем в виде:

$$u_{p+s} = u e^{i(s+p)Ka} e^{-i\omega t}$$

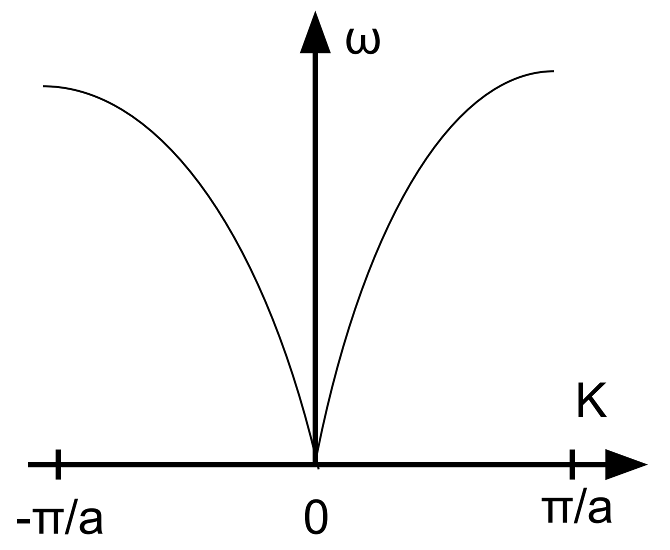
- Подставив это выражение в уравнение движения и учитывая, что $C_p = C_{-p}$, получим закон дисперсии:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa)$$

Описание движения частиц в т.т.

- Анализ закона дисперсии показывает, что при малых K, $\omega \approx const \cdot K = v_s K$, где v_s – скорость звука
- При $K \to \pm\pi/a$, $\omega \to const$
- Если учитывать только взаимодействие между соседними атомами, то можно получить:

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M}} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|$$



Описание движения частиц в т.т.

- Область независимых значений волнового вектора K:

$$-\frac{\pi}{a} \le K \le \frac{\pi}{a}$$

- Эта область называется (первой) **зоной Бриллюэна**
- Значения K, лежащие за её пределами, можно привести к значениям, лежащим в первой зоне, прибавляя (вычитая) nπ, где n – целое число. Эти значения являются физически идентичными

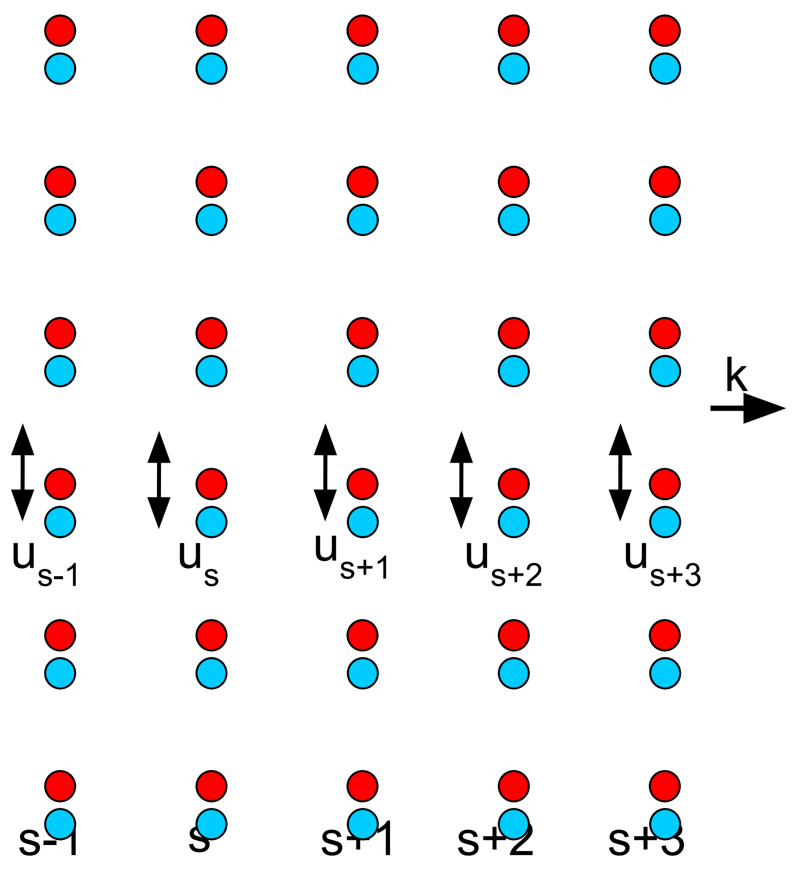
Описание движения частиц в т.т.

- Закон дисперсии фононов можно определить экспериментально по рассеянию нейтронов
- Зная закон дисперсии, можно вычислить силовые постоянные C_p:

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \omega_K^2 \cos pKa \cdot dK$$

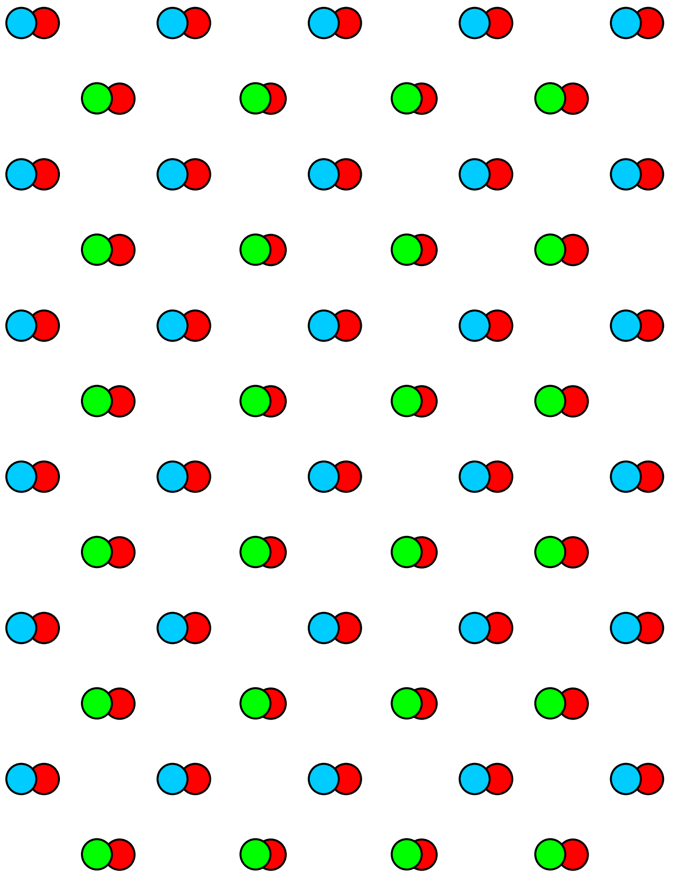
- Установлено, что в металлах межатомные силы могут быть достаточно дальнодействующими (p~20)

Описание движения частиц в т.т.



- Аналогичным образом можно провести анализ для поперечных колебаний
- Во всех формулах будут отличаться только значения силовых постоянных и подразумеваться смещение в направлении перпендикулярном волновому вектору

Описание движения частиц в т.т.



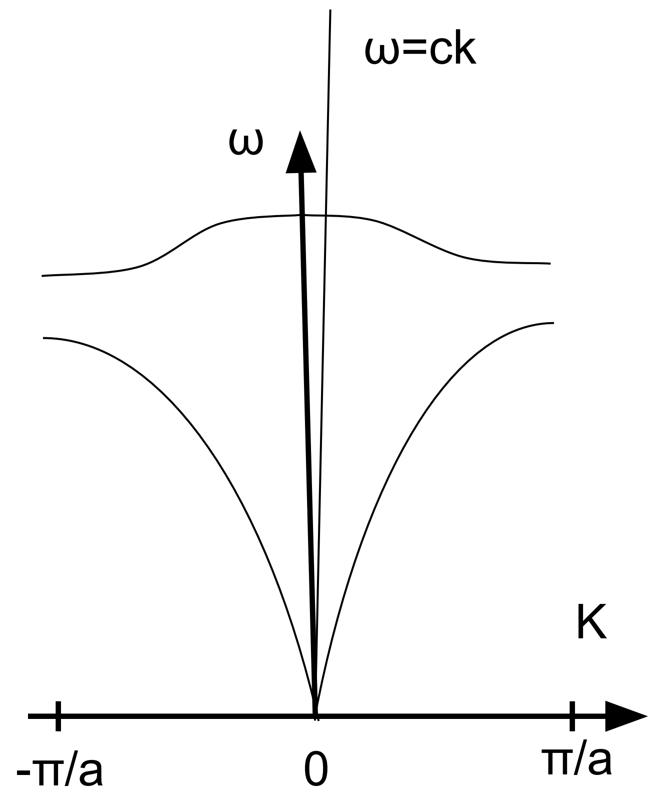
- Если в кристаллической решётке содержится больше одного атома, то в спектре колебаний возникает новая особенность
- Появляются оптические ветви колебаний

Взаимодействие с Э.М. полем

- Оптические колебания имеют иной закон дисперсии, чем акустические. У них $\omega(0)\neq 0$
- Если атомы, входящие в элементарную ячейку несут избыточный заряд, то при их колебаниях возникают колебания дипольного момента. Это приводит к излучению электромагнитных волн
- С другой стороны, электромагнитное излучение может приводить к возбуждению колебаний решётки

Взаимодействие с Э.М. полем

- Частоты фотонов, взаимодействующих с колебаниями решётки лежат в инфракрасной области
- ИК спектроскопия является важным методом исследования вещества



Взаимодействие с Э.М. полем

- Если в элементарной ячейке содержится n атомов, то возникает 3n ветвей колебаний. 3 из них акустические. Остальные – оптические
- В кристаллах содержащих дефекты могут возникать дополнительные (локальные) колебания. Они могут так же проявляться в оптических спектрах т.т.

Описание движения частиц в т.т.

- Использованное выше гармоническое приближение подразумевало разложение потенциальной энергии как функции координат атомов в ряд по малым смещениям этих атомов из положений равновесия

$$U(u_k) = U(0) + \sum_k \frac{\partial U}{\partial u_k} du_k + \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j} du_i du_j + \ldots$$

Описание движения частиц в т.т.

- Нулевой член ряда от смещений не зависит и на результаты не влияет
- Первый член ряда, линейный по смещениям, в точности равен нулю, т.к. рассматривается состояние вблизи равновесия
- Разложение ограничивается квадратичным слагаемым

Описание движения частиц в т.т.

- Важной особенностью гармонического приближения является представление колебаний кристаллической решётки в виде суперпозиции невзаимодействующих между собой колебательных мод
- Математически этот результат следует из того факта, что функция Гамильтона, описывающая колебания, является положительно определённой квадратичной формой

Описание движения частиц в т.т.

- С помощью преобразований переменных такую форму можно привести к сумме слагаемых, не содержащих перекрёстных членов, а только квадраты смещений и импульсов (диагонализация)
- Уравнения движения можно получить из функции Гамильтона. Если она приведена к диагональному виду, то получается несколько уравнений движения, зависящих каждое от одной координаты

Описание движения частиц в т.т.

- Такие координаты называются нормальными
- Недостатки этого подхода:
  - Отсутствует механизм установления теплового равновесия
  - Исчезает эффект теплового расширения
  - Нельзя описать процесс теплопроводности
  - Теплоёмкость не зависит от типа термодинамического процесса

Теплоёмкость кристаллической решётки

- Различают теплоёмкости C_P и C_V
- В экспериментах определяют C_P, в теоретических расчётах – C_V
- разница между ними невелика: C_P-C_V=9α^2BVΔT, где α – температурный коэффициент линейного расширения, V – объём, B – модуль всестороннего сжатия

Теплоёмкость кристаллической решётки

- Основные экспериментальные факты:
  - При комнатной температуре теплоёмкости твёрдых тел близки к $3Nk_B$, т.е. 25 Дж/(моль·К)
  - Вблизи T=0 теплоёмкость диэлектриков пропорциональна T^3, а металлов – T

Теплоёмкость кристаллической решётки

- В состоянии теплового равновесия число фононов с частотой ω определяется с помощью формулы Планка:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1}$$

- Энергия колебаний с частотой ω: $E_\omega=<n>\hbar\omega$

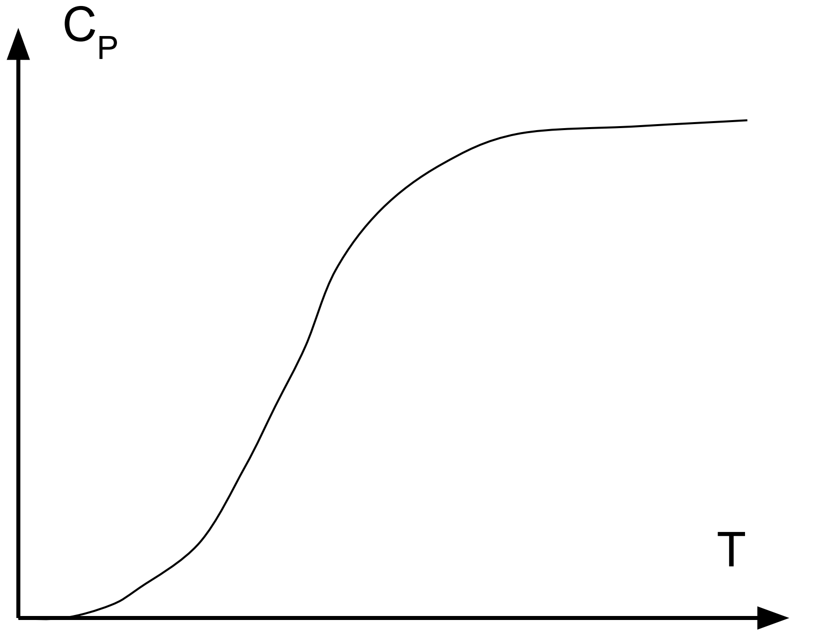
Теплоёмкость кристаллической решётки. Модель Эйнштейна

- **Модель Эйнштейна**: энергия E системы N осцилляторов с частотой ω равна сумме их энергий
- Теплоёмкость:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\frac{e^{\hbar\omega / k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega / k_B T} - 1\right)^2}$$

Теплоёмкость кристаллической решётки. Модель Эйнштейна

- При высоких температурах $C_V \to 3Nk_B$ – закон Дюлонга и Пти
- При низких температурах: $C_V \sim \exp(-\hbar\omega/k_BT)$



Теплоёмкость кристаллической решётки

- Более сложная модель:
- Имеются осцилляторы с различными частотами ω(k):

$$E = \sum_k \langle n_k \rangle \hbar\omega_k \qquad \text{или}$$

$$E = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar\omega$$

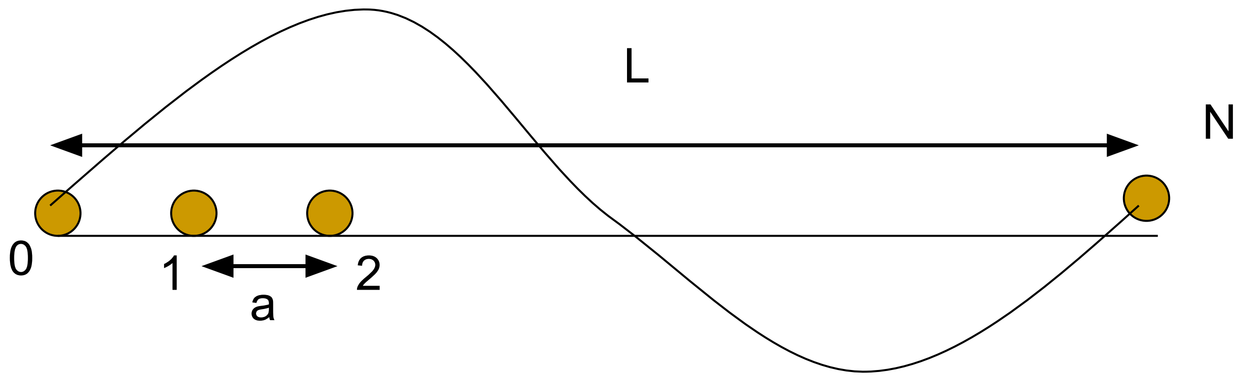
Теплоёмкость кристаллической решётки

- Теплоёмкость находится дифференцированием энергии по температуре
- Таким образом, надо знать функцию плотности (колебательных) состояний D(ω)

Теплоёмкость кристаллической решётки

- Нахождение D(ω)
  - Представим одномерный кристалл как ограниченную цепочку атомов длины L
  - Потребуем, чтобы в его объёме укладывалось целое число волн. Тогда, допустимые значения $k=n2\pi/L$, где $n=0,1,\ldots.$
  - Из-за дискретности структуры вещества существует верхнее ограничение на k и, следовательно, на n. $k\leq\pi/a=(N-1)\pi/L$, где a – постоянная решётки, а N – число атомов

Теплоёмкость кристаллической решётки



- Имеем (N-1) колебаний приходящихся на интервал $0 \leq k \leq (N-1)\pi/L$ с равномерной плотностью $dN_k/dk = L/\pi$, и некоторый закон дисперсии $\omega(k)$

Теплоёмкость кристаллической решётки

$$d\omega = \frac{d\omega}{dk}dk \rightarrow dk = \frac{d\omega}{\frac{d\omega}{dk}}$$

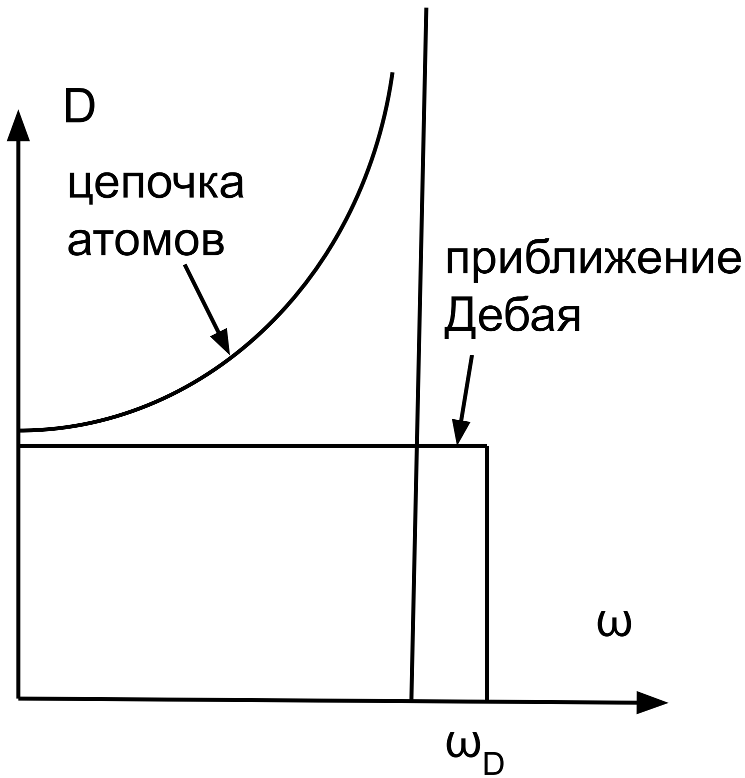
$$dN_k = \frac{\pi}{L}\frac{d\omega}{\frac{d\omega}{dk}} = D(\omega)d\omega \rightarrow D(\omega) = \frac{\pi}{L\frac{d\omega}{dk}}$$

Теплоёмкость кристаллической решётки. Приближение Дебая

$$\frac{d\omega}{dk} = v_s = const$$

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi v_s} \ \text{при} \ \omega \le \frac{v_s \pi}{a}$$

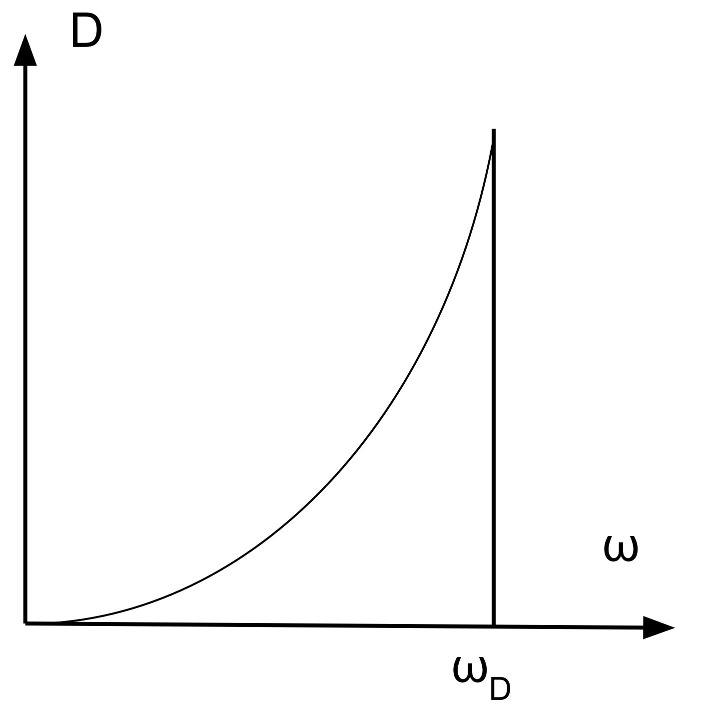
$$D(\omega) = 0 \ \text{при} \ \omega > \frac{v_s \pi}{a}$$



Теплоёмкость кристаллической решётки. Приближение Дебая

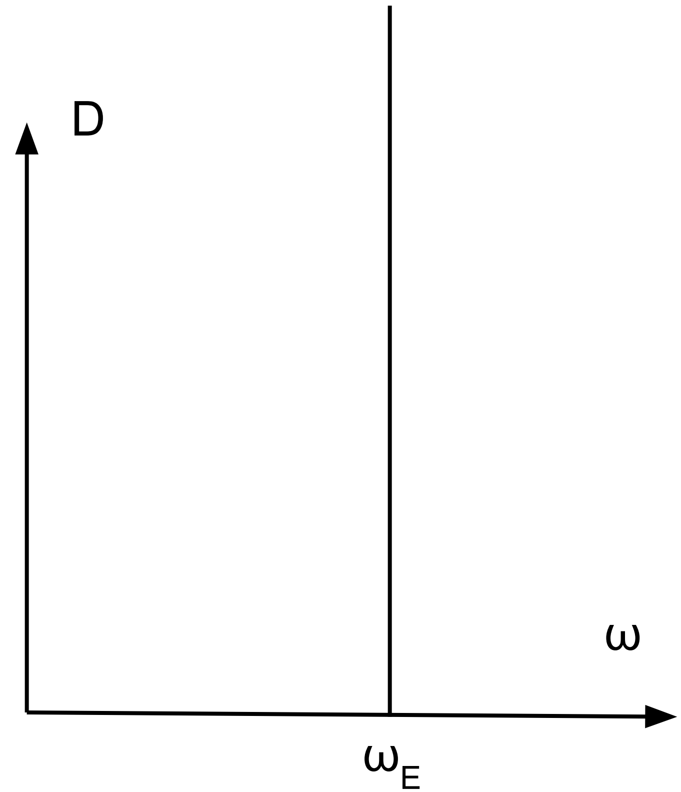
- Мы рассмотрели линейную цепочку
- Для трёхмерного кристалла выкладки проводятся аналогично
- Для каждой моды звуковых колебаний получим:

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



Теплоёмкость кристаллической решётки

- В приближении Эйнштейна: $D(\omega)=N\delta(\omega\omega_E)$



Теплоёмкость кристаллической решётки

- Для практических целей выбирают некоторую **дебаевскую частоту** ω_D, которая для данного конкретного вещества позволяет наилучшим образом согласовать теоретическую зависимость с экспериментальной зависимостью теплоёмкости от температуры
- Эти значения приводятся в справочниках
- **Температура Дебая** определяется из соотношения: $\hbar\omega_D=k_BT_D$

Теплоёмкость кристаллической решётки

- Приближение Дебая относительно хорошо работает для структур не обладающих оптическими колебаниями
- Для оптических колебаний лучше работает модель Эйнштейна

Дифракция на кристалле

- Рассеяние частиц или рентгеновского излучения на периодическом потенциале описывается матричными элементами переходов
- В случае идеальной решётки матричные элементы пропорциональны фурье-образу потенциала
- Рассеяние идёт в дискретных направлениях

Дифракция на кристалле

- Рассмотрим случай колеблющейся решётки
- Матричный элемент рассеяния можно представить в виде произведения фурье-образа атомного потенциала и структурного фактора

$$M_{kk'} \sim V_a(\vec{K}) \sum_{l} e^{-i\vec{K}\vec{R}_l}$$

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$$

Дифракция на кристалле

- Положения атомов задаются векторами R_ℓ

$$\overrightarrow{R_{\ell}} = \vec{\ell} + \overrightarrow{u_{\ell}} = \vec{\ell} + \sum_{q} \left(\overrightarrow{U_q} e^{i\vec{q}\vec{\ell}} + \overrightarrow{U_q^*} e^{-i\vec{q}\vec{\ell}} \right)$$

  - Это выражение подставляется в структурный фактор, который затем раскладывается в ряд по малым смещениям из положений равновесия
  - Показывается, что происходит рассеяние в любом направлении. Его интенсивность определяется амплитудой колебаний с волновыми векторами, определённым образом связанными с волновыми векторами падающего и рассеянного излучения

Фактор Дебая-Уоллера

- Можно показать, что матричные элементы для упругого и неупругого рассеяния содержат множитель e^{-2W}, называемый фактором Дебая-Уоллера

$$W = \frac{1}{2}\sum_{q}\left|\vec{K}\vec{U}_{q}\right|^{2}$$

- Для его расчёта используется модель Дебая. При высоких температурах:

$$W \to \frac{3}{2}\frac{\hbar^{2}K^{2}T}{Mk\Theta^{2}}$$

Фактор Дебая-Уоллера

- Аналогичные рассуждения используются при объяснении температурной зависимости эффекта Мёссбауэра и люминесценции в твёрдом теле
- При расчёте фактора Дебая-Уоллера можно так же найти величину среднего квадрата смещения атома из положения равновесия:

$$\langle x \rangle^2 \approx \frac{9\square^2 T}{Mk\Theta^2}$$

Формула Линдемана

- Можно предположить, что плавление твёрдого тела происходит, когда амплитуда колебаний атомов начинает составлять некоторую долю x_m от среднего значения параметра элементарной ячейки r_s. Тогда, температуру плавления можно связать, с характеристическими постоянными
- x_m=0,2-0,25

$$T_{пл} = \frac{x_m^2}{9\square^2} Mk\Theta^2 r_s^2$$

Тепловое расширение

- Рассмотрим двухатомную молекулу с потенциалом взаимодействия U(x)
- Разложим потенциал в ряд Тейлора вблизи положения равновесия с точностью до членов четвёртого порядка: $U(x)=U(0)+cx^2-gx^3-fx^4$
- Используя распределение Больцмана, можно показать, что:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T$$

Тепловое расширение

$$f(x) = A\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \approx$$

$$A\left(1 + \frac{gx^3 + fx^4}{kT}\right)\exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right)$$

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)dx$$

Тепловое расширение

- Коэффициент линейного теплового расширения α определяется как относительное изменение межатомного расстояния в расчёте на единицу изменения температуры
- Таким, образом, эта модель даёт линейную зависимость изменения длины от температуры и показывает связь константы линейного расширения с коэффициентом ангармоничности

$$\alpha = \frac{\langle x \rangle}{aT} = \frac{3gk}{4ac^2}$$

Изменение частот колебаний

- Представления о нормальных колебаниях являются следствием решения уравнений движения в гармоническом приближении
- При учёте слагаемого третьего порядка в разложении потенциала изменится вид уравнений движения

$$\ddot{Q}_\alpha + \omega_\alpha^2 Q_\alpha = f(Q, \dot{Q}, \ddot{Q})$$

Изменение частот колебаний

- Решение уравнений движения можно искать методом последовательных приближений
- При этом появятся дополнительные решения в виде колебаний с **комбинационными частотами**: $\omega_\alpha \pm \omega_\beta$
- Амплитуды комбинационных частот пропорциональны произведениям амплитуд соответствующих нормальных колебаний $a_\alpha a_\beta$

Изменение частот колебаний

- При учёте членов разложения потенциала более высокого порядка появятся частоты, являющиеся комбинацией большего числа частот нормальных колебаний
- Ещё одним эффектом, обусловленным ангармоничностью, будет смещение частот колебаний осцилляторов

Теплопроводность

- Экспериментально можно установить зависимость, связывающую поток тепла j с градиентом температуры
- В одномерном случае:

  $j = K\partial T/\partial x$, где K – коэффициент теплопроводности (с точностью до знака)
- В трёхмерном:

$$\bar{j} = K\overline{\nabla T}$$

Теплопроводность

- Явление теплопроводности не согласуется с представлениями о невзаимодействующих между собой колебаниях решётки (фононах)
- Можно сохранить понятие фононов дополнив его представлениями об их взаимодействии (рассеянии)
- Это соответствует учёту ангармоничности в уравнениях движения
- Кроме того, механизм взаимодействия фононов необходим для установления теплового равновесия между колебательными состояниями

Теплопроводность

- В кинетической теории газов можно получить выражение: $K=1/3Cv\ell$, где C – теплоёмкость единицы объёма, v – средняя скорость частиц, ℓ – длина свободного пробега
- Эту формулу можно применить к твёрдым диэлектрикам, подразумевая под частицами фононный газ

Теплопроводность

- Задача рассмотрения теплопроводности кристаллической решётки – сложная
- Установлено, что теплопроводность обусловлена такими взаимодействиями, в которых импульс фононов изменяется на вектор обратной решётки (процессы переброса)

Заключение

- Дискретная структура вещества и квантование колебательной энергии приводят к ряду особенностей в свойствах твёрдого тела, обусловленных колебаниями кристаллической решётки
- Область независимых значений волнового вектора колебаний решётки называется зоной Бриллюэна

Заключение

- Существуют оптические и акустические колебания, отличающиеся законом дисперсии
- Использование гармонического приближения приводит к выводу о существовании невзаимодействующих «нормальных» колебаний – фононов
- Гармоническое приближение не описывает многие важные эффекты

Заключение

- При высоких температурах теплоёмкости твёрдых тел близки к 25 Дж/(моль·К) – закон Дюлонга и Пти
- При $T \to 0$ теплоёмкость$\to 0$
- В условиях теплового равновесия число фононов с определённой частотой описывается формулой Бозе-Эйнштейна

Заключение

- В модели теплоёмкости Эйнштейна учитывается лишь одна мода колебаний
- В модели Дебая учитываются различные колебательные моды с линейным законом дисперсии
- В общем случае для определения теплоёмкости т.т. надо знать функцию плотности состояний

Заключение

- Важным параметром, использующимся при описании различных свойств твёрдого тела, является температура Дебая
- При рассеянии излучения на кристалле возникает фон, обусловленный тепловым движением атомов решётки
- С увеличением температуры уменьшается интенсивность брэгговского рассеяния и резонансного поглощения/излучения

Заключение

- Тепловое расширение и теплопроводность обусловлены ангармоничностью колебаний частиц в т.т.
- Учёт ангармоничности приводит к изменению частот и конечному времени жизни колебаний
- В гармоническом приближении невозможно установление теплового равновесия между колебательными состояниями

Контрольные задания

- Какое влияние оказывает дискретная структура вещества на механические колебания распространяющиеся в нём?
- В каких эффектах проявляется квантовый характер колебаний атомов в твёрдом теле?
- Чем отличаются оптические и акустические колебания решётки т.т.?

Контрольные задания

- Сколько имеется акустических ветвей колебаний кристаллической решётки?
- Сколько имеется оптических ветвей колебаний кристаллической решётки?
- На чём основан метод ИК спектроскопии вещества?

Контрольные задания

- В чём состоит гармоническое приближение?
- В чём заключается особенность результатов, получаемых при гармоническом приближении?
- Что такое нормальные колебания?
- Каковы недостатки гармонического приближения?

Контрольные задания

- Какая теплоёмкость больше, C_P или C_V, почему?
- Почему пренебрегают разностью теплоёмкостей твёрдого тела при постоянном давлении и постоянном объёме?
- Как зависит теплоёмкость твёрдого тела от температуры при нормальных условиях?

Контрольные задания

- Как ведёт себя теплоёмкость твёрдого тела при низких температурах?
- Что описывает функция распределения Бозе-Эйнштейна? Как она выглядит?
- В чём заключается модель теплоёмкости Эйнштейна?
- Какую температурную зависимость теплоёмкости предсказывает модель Эйнштейна?

Контрольные задания

- Для чего используется функция плотности (колебательных) состояний?
- Как находится функция плотности (колебательных) состояний?
- В чём заключается модель теплоёмкости Дебая?
- Какой вид имеет функция плотности (колебательных) состояний в модели Дебая?

Контрольные задания

- Что описывает фактор Дебая-Уоллера?
- Что описывает формула Линдемана?
- Какой вид имеет функция плотности (колебательных) состояний в модели Эйнштейна?
- Как определяются частота и температура Дебая?
- Какие эффекты возникают при учёте ангармоничности колебаний?

Конец лекции