СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 6 Фононы. Модель Дебая

Образовский Е. Г.

10 октября 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- **Одномерная модель**

План лекции:

- Одномерная модель
- Фононы. Модель Дебая

Одномерная модель

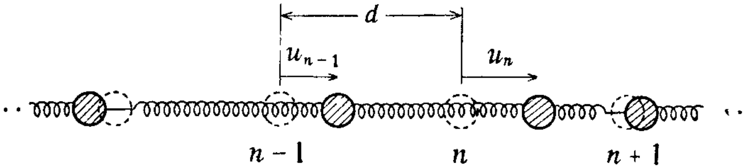
Рассмотрим одномерную цепочку регулярно расположенных атомов. Равновесные положения $x_n = nd$, d – расстояние между атомами, $n = 1, 2, ..., N$ – номер узла решетки. Обозначим u_n смещение атомов из положения равновесия. Гамильтониан в гармоническом приближении равен

$$H = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{p_n^2}{m} + \kappa(u_n - u_{n+1})^2\right]. \qquad (1)$$

Для удобства используем периодические граничные условия $u_{n+N} = u_n$.

Одномерная модель

Одномерная цепочка атомов.



Одномерная модель

Классический подход.

Уравнения Гамильтона

$$\dot{u}_n = \frac{\partial H}{\partial p_n} = \frac{p_n}{m}, \quad \dot{p}_n = -\frac{\partial H}{\partial u_n} = \kappa \left(-2u_n + u_{n-1} + u_{n+1}\right). \qquad (2)$$

Отсюда

$$\ddot{u}_n = \frac{\kappa}{m}\left(-2u_n + u_{n-1} + u_{n+1}\right). \qquad (3)$$

Ищем решение в виде

$$u_n = u_0 e^{iknd - i\omega t}, \qquad (4)$$

получая

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin(kd/2). \qquad (5)$$

Одномерная модель

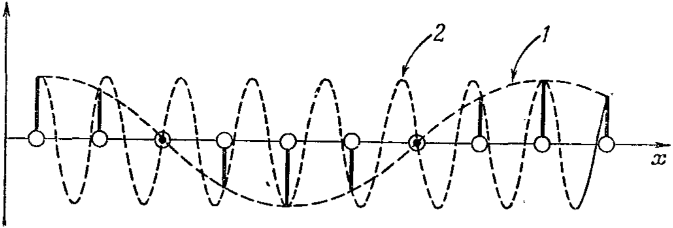
При $k \to 0$ частота $\omega \approx \sqrt{\frac{\kappa}{m}} kd$. Коэффициент пропорциональности $\sqrt{\frac{\kappa}{m}} d$ есть скорость звука. Действительно, рассмотрим сжатие кубика с ребром d в одном направлении на величину Δd. Скорость звука есть

$$c = \sqrt{\frac{\Delta P}{\Delta \rho}} = \sqrt{\frac{\kappa \Delta d / d^2}{m \Delta d / d^4}} = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} d, \tag{6}$$

где

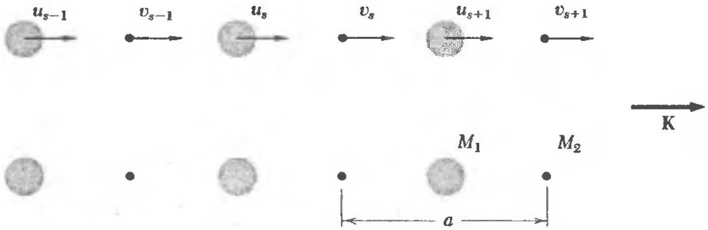
$$\Delta \rho = \frac{m}{d^2} \Delta \frac{1}{d} = \frac{m \Delta d}{d^4}. \tag{7}$$

Область изменения значений волнового вектора
$-\pi/d \leqslant k \leqslant \pi/d$.



Ф и г. 11.4. Пара значений k, представляющих одну и ту же физическую ситуацию.
Кривая 1 – для $k=\pi/4b$, кривая 2 – для $k=7\pi/4b$.

Два атома в ячейке.



Одномерная модель. Два этома в ячейке

Рассмотрим одномерную цепочку с двумя атомами в элементарной ячеке. Обозначим u_n смещение атомов с массой M_1, и v_n смещение атомов с массой M_2, Уравнения движения

$$\ddot{u}_n = \frac{\kappa}{M_1}\left(-2u_n + v_{n-1} + v_n\right), \quad \ddot{v}_n = \frac{\kappa}{M_2}\left(-2v_n + u_{n+1} + u_n\right), \tag{8}$$

Ищем решение в виде

$$u_n = u_0 e^{iknd - i\omega t}, \quad v_n = v_0 e^{iknd - i\omega t}, \tag{9}$$

Одномерная модель. Два этома в ячейке

получая

$$\left(-\omega^2 + \frac{2\kappa}{M_1}\right) u_0 = \frac{\kappa}{M_1}\left(1 + e^{-ikd}\right) v_0, \tag{10}$$

$$\left(-\omega^2 + \frac{2\kappa}{M_2}\right) v_0 = \frac{\kappa}{M_2}\left(1 + e^{ikd}\right) u_0. \tag{11}$$

Отсюда

$$\omega^4 - 2\omega^2 \frac{\kappa}{\mu} + \frac{2\kappa^2}{M_1 M_2}(1 - \cos(kd)) = 0. \tag{12}$$

Получаем две ветви:

$$\omega_1^2 = \frac{\kappa}{\mu} + \sqrt{\frac{\kappa^2}{\mu^2} - \frac{2\kappa^2}{M_1 M_2}(1-\cos(kd))} \tag{13}$$

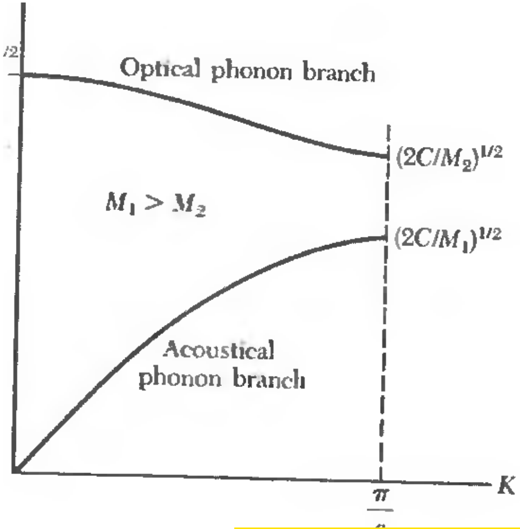
оптическую ветвь, и

$$\omega_2^2 = \frac{\kappa}{\mu} - \sqrt{\frac{\kappa^2}{\mu^2} - \frac{2\kappa^2}{M_1 M_2}(1-\cos(kd))} \tag{14}$$

акустическую ветвь.

Одномерная модель. Два этома в ячейке

Оптическая и акустическая ветви колебаний.



Одномерная модель

Квантовый подход.

Гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\hat{p}_n^2}{m} + \kappa(\hat{u}_n - \hat{u}_{n+1})^2\right], \qquad (15)$$

где операторы смещения и импульса подчиняются коммутационным соотношениям

$$[\hat{u}_n, \hat{p}_{n'}] = i\hbar\delta_{n,n'}, \quad [\hat{u}_n, \hat{u}_{n'}] = 0, \quad [\hat{p}_n, \hat{p}_{n'}] = 0. \qquad (16)$$

Разложим в ряд Фурье

$$\hat{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{-iknd}\hat{u}_k, \quad \hat{p}_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{iknd}\hat{p}_k. \qquad (17)$$

Обратное преобразование

$$\hat{u}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iknd} \hat{u}_n, \quad \hat{p}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-iknd} \hat{p}_n. \tag{18}$$

Из условия $u_{n+N} = u_n$ следует

$$k = \frac{2\pi}{Nd} l, \quad l = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{19}$$

В силу эрмитовости операторов $\hat{u}_n, \hat{p}_n$ имеем

$$(\hat{u}_k)^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-iknd} \hat{u}_n = \hat{u}_{-k}, \quad (\hat{p}_k)^\dagger = \hat{p}_{-k}. \tag{20}$$

Коммутатор

$$[\hat{u}_k, \hat{p}_{k'}] = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n'} e^{i(kn - k'n')d} [\hat{u}_n, \hat{p}_{n'}] = i\hbar \delta_{k,k'}, \tag{21}$$

поскольку

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(k-k')nd} = \delta_{k,k'}. \tag{22}$$

Одномерная модель

Выразим гамильтониан через фурье-компоненты

$$\sum_n \frac{\hat{p}_n^2}{2m} = \frac{1}{2m}\sum_{k_1}\sum_{k_2}\hat{p}_{k_1}\hat{p}_{k_2}\frac{1}{N}\sum_n e^{ind(k_1+k_2)} = \frac{1}{2m}\sum_k \hat{p}_k\hat{p}_{-k}, \tag{23}$$

поскольку

$$\frac{1}{N}\sum_n e^{ind(k_1+k_2)} = \delta_{k_1,-k_2}. \tag{24}$$

Аналогично

$$\frac{\kappa}{2}\sum_{n=1}^{N}(\hat{u}_n - \hat{u}_{n+1})^2 = \frac{1}{2}\sum_k 4\kappa\sin^2(kd/2)\hat{u}_k\hat{u}_{-k}. \tag{25}$$

Одномерная модель

Таким образом гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{1}{2}\sum_k \left[A_k \hat{p}_k \hat{p}_{-k} + B_k \hat{u}_k \hat{u}_{-k}\right], \qquad (26)$$

где

$$A_k = \frac{1}{m}, \quad B_k = 4\varkappa \sin^2(kd/2). \qquad (27)$$

Выразим операторы $\hat{u}_k$, $\hat{p}_k$ через операторы рождения $\hat{a}_k^\dagger$ и уничтожения $\hat{a}_k$, где $[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{k,k'}$:

$$\hat{u}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2}} r_k (\hat{a}_k + \hat{a}_{-k}^\dagger), \quad \hat{p}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \frac{1}{r_k} \frac{\hat{a}_{-k} - \hat{a}_k^\dagger}{i}, \qquad (28)$$

Коэффициенты и знаки у волновых векторов выбраны так, чтобы удовлетворялись соотношения $[\hat{u}_k, \hat{p}_{k'}] = i\hbar\delta_{k,k'}$, $(\hat{u}_k)^\dagger = \hat{u}_{-k}$, $(\hat{p}_k)^\dagger = \hat{p}_{-k}$..

Тогда

$$H = \frac{1}{2}\sum_k \hbar(\hat{a}_k\hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_{-k}^\dagger\hat{a}_{-k})\cdot\left(\frac{A_k^2}{2r_k^2} + \frac{B_k^2 r_k^2}{2}\right) +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_k \hbar(\hat{a}_k\hat{a}_{-k} + \hat{a}_{-k}^\dagger\hat{a}_k^\dagger)\cdot\left(-\frac{A_k^2}{2r_k^2} + \frac{B_k^2 r_k^2}{2}\right). \qquad (29)$$

При выборе

$$r_k^2 = \sqrt{\frac{A_k}{B_k}} \qquad (30)$$

гамильтониан становится диагональным:

$$H = \frac{1}{2}\sum_k \hbar\omega_k(\hat{a}_k\hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k^\dagger\hat{a}_k) = \sum_k \hbar\omega_k\left(\hat{a}_k^\dagger\hat{a}_k + \frac{1}{2}\right), \qquad (31)$$

где

$$\omega_k = \sqrt{A_k B_k} = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}}\sin(kd/2). \qquad (32)$$

Одномерная модель

Собственные состояния гамильтониана определяются как

$$|n_1, n_2, .., n_i, ...\rangle, \tag{33}$$

где $n_i = 0, 1, 2, ...$ – целые числа и

$$\hat{a}_i|.., , n_i, ...\rangle = \sqrt{n_i}|.., , n_i - 1, ...\rangle, \quad \hat{a}_i^\dagger|.., , n_i, ...\rangle = \sqrt{n_i + 1}|.., , n_i + 1, ...\rangle \tag{34}$$

Энергия такого состояния есть

$$E = n_1 \hbar\omega_1 + ... + n_i \hbar\omega_i + ... \tag{35}$$

Говорят, что в состоянии 1 имеется n_1 фононов, в состоянии 2 имеется n_2 фононов и т.д.
Состояние системы сильно взаимодействующих атомов представили как набор невзаимодействующих квазичастиц – фононов.

Фононы. Модель Дебая.

Рассмотрим вклад в тепловые свойства кристаллического тела степеней свободы, связанных с колебаниями решетки.

Раскладывая потенциальную энергию до второго порядка по смещениям атомов из положения равновесия, имеем гамильтониан

$$H = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N} m\dot{x}_j^2 + \frac{1}{2}\sum_{j,k} V_{j,k}x_j x_k, \tag{36}$$

где $V_{j,k}$ – симметричная матрица.

Фононы. Модель Дебая

Как хорошо известно из механики, переход к нормальным координатам с помощью выражения

$$x_j = \sum_{\alpha=1}^{3N} a_{\alpha,j} Q_\alpha, \tag{37}$$

где коэффициенты $a_{\alpha,j}$ удовлетворяют условию ортонормированности

$$\sum_{j=1}^{3N} a_{\alpha,j} a_{\beta,j} = \delta_{\alpha,\beta}, \tag{38}$$

Фононы. Модель Дебая

позволяет диагонализовать гамильтониан

$$H = \frac{m}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\dot{Q}_\alpha^{\,2} + \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2 \right) \to \sum_{\alpha=1}^{3N} \hbar\omega_\alpha \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2} \right) \qquad (39)$$

В равновесии при температуре T мы уже находили для гармонического осциллятора

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\exp\left[\beta\hbar\omega_\alpha\right] - 1}, \quad \bar{E}_\alpha = \hbar\omega_\alpha \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left[\beta\hbar\omega_\alpha\right] - 1} \right) \qquad (40)$$

Фононы. Модель Дебая

Для малых частот колебаний в твердом теле $\omega_\alpha = ck_\alpha$, где волновой вектор k пробегает дискретный набор значений, однако при больших частотах этот линейный закон дисперсии нарушается. Приближение Дебая состоит в экстраполяции линейного закона дисперсии до некоторой максимальной частоты, определяемой из условия, что полное число колебаний в трехмерной решетке есть $3N$. Тогда удобно перейти от суммирования по дискретному набору частот (или волновых векторов) к интегрированию, учитывая что плотность числа колебаний для трехмерной системы $(d = 3)$ равна

$$V\frac{d^3k}{(2\pi)^3} \propto \omega^2 d\omega, \tag{41}$$

а коэффициент пропорциональности A находим из условия

$$A\int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N, \tag{42}$$

где ω_m – максимальная частота колебаний.

Откуда

$$A = \frac{9N}{{\omega_m}^3}. \tag{43}$$

Таким образом, переход от суммирования по дискретному набору частот к интегрированию осуществляется как

$$\sum_{\alpha}(\ldots) = \frac{9N}{{\omega_m}^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2 d\omega(\ldots). \tag{44}$$

Для одномерной $(d = 1)$ и двумерной $(d = 2)$ систем соответствующие выражения принимают вид

$$A_{d=1}\int_0^{\omega_m} d\omega = N, \quad A_{d=1} = \frac{N}{\omega_m}, \tag{45}$$

$$A_{d=2}\int_0^{\omega_m} \omega d\omega = 2N, \quad A_{d=2} = \frac{4N}{{\omega_m}^2}. \tag{46}$$

Вычислим вклад колебаний решетки в теплоемкость кристалла. Энергия колебаний равна

$$E = \frac{9N}{\omega_m{}^3}\int_0^{\omega_m}\frac{\omega^2\hbar\omega d\omega}{\exp\left[\hbar\omega/T\right]-1} = \frac{9NT^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3dx}{\exp x-1}, \qquad (47)$$

где мы ввели температуру Дебая $\Theta_D \equiv \hbar\omega_m$. Типичные значения Θ_D меняются от 80^oK для Pb до 2000^oK для алмаза. При высоких температурах $T \gg \Theta_D$ значения $x \ll 1$, и тогда разлагая экспоненту под интегралом, имеем

$$E = \frac{9NT^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}x^2dx = 3NT, \qquad (48)$$

а теплоемкость $C_V = 3N$ – так называемый закон Дюлонга и Пти.

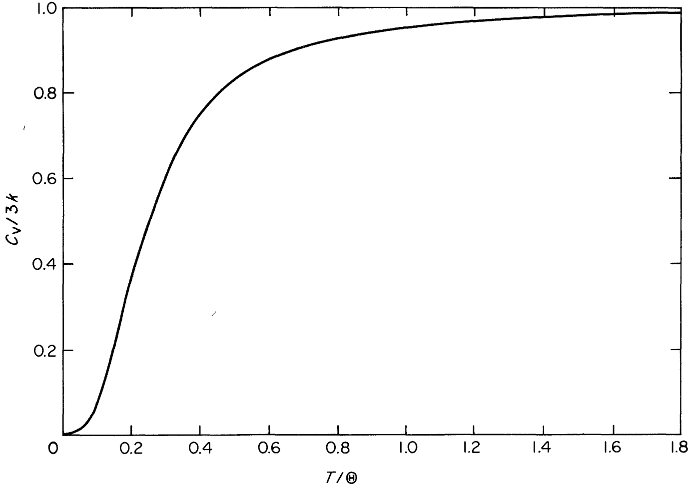
При низких температурах $T \ll \Theta_D$ верхний предел интегрирования можно устремить к бесконечности, тогда

$$E = \frac{9NT^4}{\Theta_D^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} = \frac{3NT^4\pi^4}{5\Theta_D^3}, \tag{49}$$

а теплоемкость

$$C_V = \frac{12NT^3\pi^4}{5\Theta_D^3}. \tag{50}$$

Теплоемкость



Найдем среднеквадратичное смещение из положения равновесия какого-либо атома.
Естественно, что в равновесии среднеквадратичные смещения для всех компонент и для любых атомов одинаковы, т.е. для любой из $3N$ степеней свободы

$$\langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \langle x_j^2 \rangle = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha=1}^{3N} \langle Q_\alpha^2 \rangle, \tag{51}$$

где в последнем равенстве мы перешли к нормальным координатам, используя соотношение ортонормированности.
Используя теорему вириала для гармонического осциллятора, получаем

$$\langle U_\alpha \rangle = \langle \frac{m\omega_\alpha^2 Q_\alpha^2}{2} \rangle = \frac{E_\alpha}{2} = \frac{1}{2}\hbar\omega_\alpha \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2} \right). \tag{52}$$

Отсюда находим

$$\langle Q_\alpha^2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega_\alpha} \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2} \right), \qquad (53)$$

и следовательно

$$\langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\hbar}{m\omega_\alpha} \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2} \right) =$$

$$= \frac{3\hbar}{m{\omega_m}^3} \int_0^{\omega_m} \omega d\omega \left(\frac{1}{\exp\left[\hbar\omega/T\right] - 1} + \frac{1}{2} \right) \qquad (54)$$

Фононы. Модель Дебая

Следует отметить, что в одномерном случае (линейная цепочка) среднеквадратичное смещение расходится даже при учете только нулевых колебаний, что является иллюстрацией теоремы Ландау о невозможности существования одномерных упорядоченных структур. Действительно, используя выражение для плотности состояний в одномерном случае, мы имеем

$$\langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\hbar}{m\omega_\alpha} \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2} \right) =$$

$$= \frac{\hbar}{m\omega_m} \int_0^{\omega_m} \frac{d\omega}{\omega} \left(\frac{1}{\exp\left[\hbar\omega / T\right] - 1} + \frac{1}{2} \right) \tag{55}$$

и интеграл даже при учете только нулевых колебаний логарифмически расходится на нижнем пределе, т.е. среднеквадратичное смещение логарифмически растет с размером образца.

Вычислим вероятность испускания без отдачи гамма-излучения ядром атома, находящегося в кристаллической решетке (эффект Мессбауэра).
Для достаточно низких температур $T \ll \Theta_D$ существенный вклад в среднеквадратичное смещение дают только нулевые колебания

$$\langle x_i^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{2\Theta_D} \tag{56}$$

Эта формула полезна при вычислении вероятности испускания гамма-излучения ядром атома, находящегося в кристаллической решетке, без отдачи – так называемого эффекта Мессбауэра.

Для свободного ядра, в качестве примера можно взять ^{57}Fe, энергия отдачи R при излучении гамма-кванта $(E_\gamma = 14,4 \cdot 10^3)$

$$R = \frac{P^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = \frac{(14,4 \cdot 10^3 eV)^2}{2 \cdot 57 \cdot 10^6 eV} \approx 2 \cdot 10^{-3} eV \qquad (57)$$

значительно превосходит ширину линии $\approx 10^{-5} eV$, и следовательно невозможно резонансное поглощение этого гамма-кванта другим ядром ^{57}Fe. Однако,если ядро находится в кристаллической решетке, то существует заметная вероятность, что после излучения гамма-кванта кристалл останется в том же колебательном состоянии и примет отдачу как целое. Естественно, что в этом случае возможно резонансное поглощение гамма-кванта другим ядром, находящимся в аналогичной кристаллической решетке.

Записывая начальное состояние ядра в виде разложения по плоским волнам

$$|i\rangle = \sum_{\mathbf{k}'} |\mathbf{k}'\rangle\langle\mathbf{k}'|i\rangle, \tag{58}$$

найдем, что после излучения гамма-кванта с волновым вектором $\mathbf{k}$, ядро окажется в состоянии

$$|f\rangle = \sum_{\mathbf{k}'} |\mathbf{k}' - \mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}'|i\rangle = \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}|\mathbf{k}'\rangle\langle\mathbf{k}'|i\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}|i\rangle. \tag{59}$$

Фононы. Модель Дебая

Тогда вероятность P_0, что ядро останется в том же колебательном состоянии есть

$$P_0 = |\langle i|f\rangle|^2 \approx \exp\left(-k^2\langle x\rangle^2\right) = \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\frac{3}{2\Theta_D}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{3R}{2\Theta_D}\right), \tag{60}$$

где при вычислении мы предположили, что при достаточно низких температурах ядро находится в основном состоянии.

При ненулевых температурах $T \ll \Theta_D$ получаем

$$\langle x \rangle_T^2 = \frac{3\hbar}{m\omega_m^3}\left(\frac{\omega_m^2}{4} + \int\limits_0^{\omega_m} \frac{\omega d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}\right) = \frac{3\hbar^2}{4m\Theta_D}\left(1 + \frac{2\pi^2 T^2}{3\Theta_D^2}\right). \tag{61}$$

Значит

$$P_0 = \exp\left(-\frac{3R}{2\Theta_D}\left(1 + \frac{2\pi^2 T^2}{3\Theta_D^2}\right)\right). \tag{62}$$