

Лекция 2-я. Колебания атомов в произвольном твердом теле. Адиабатическое приближение. Система уравнений движения и набор собственных частот в гармоническом приближении.

Рассмотрим случай $T=0$

Вблизи точек равновесия все атомы в кристаллах совершают колебания (на месте атомы не стоят в силу соотношения неопределенности, все атомы расположены упорядоченно).

Уход от положения равновесия приводит к увеличению U и возникновению

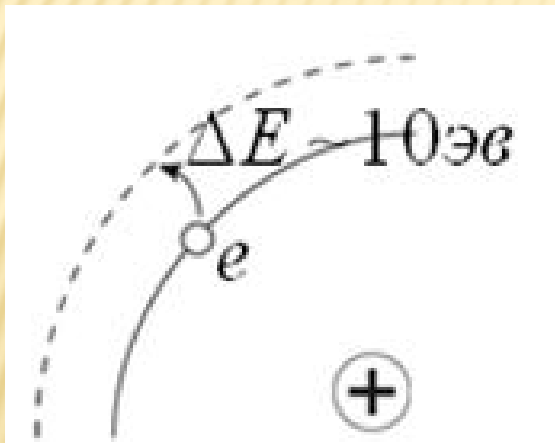
возвращающей силы. $\vec{u} = 0 \quad \frac{\sqrt{\vec{u}^2}}{a} \ll 1$ - означает устойчивость системы (не только при $T=0$).

Когда $|u| \sim \frac{a}{2}$, атомы могут встретиться и поменяться местами, а это есть неустойчивость, т.к. атомы начинают “течь”.

$$E = T + U = \sum_n \frac{p_n^2}{2M_n} + U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n, \dots).$$

Учитываем вклад только тяжелых составляющих (ядра, ионы, сами атомы) – адиабатическое приближение. Т.к. ионы тяжелые, они смещаются медленно. Поэтому положение электронной подсистемы всегда обусловлено мгновенным положением ионной подсистемы. Это есть принцип адиабатического приближения; движение электронов – не учитывается. (принцип Борна - Оппенгеймера).

Типы связей:



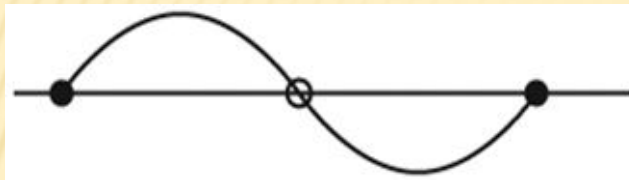
1) атомарные молекулярные.

Учитывать электрон надо, если он создает уникальный вклад (способен перейти в ближнее возбужденное состояние, т.е. обладает избыточной энергией порядка 10 eV)

$$E_{eff} \sim \pi \omega_{eff} \sim \pi c_{36} k \leq \pi c_{36} k_{max}$$

$$k \sim \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow k_{\max} \sim \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} \quad \text{Минимум возможной длины волны есть } 2a \text{ (2 межатомных}$$

расстояния,



чтобы атомы не смещали кристалл как целое)

$$\Delta E \sim 10a \quad \lambda_{\min} \sim 2a; \quad k_{\max} \sim \frac{\pi}{a}; \quad \lambda_{\max} = L \text{ (размер образца). } E_{\text{eff}} \leq \pi C_{\text{зв}} \frac{\pi}{a}, \quad a \sim 3 \times 10^{-8} \text{ см,}$$

$$E_{\text{eff}} \leq \pi C_{\text{зв}} \frac{1}{10^{-8} \text{ см}}, \quad E_{\text{eff}} \leq 10^{-27} \times 10^5 \times 10^8 \sim \frac{10^{-14} \text{ эрг}}{1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг/ев}},$$

$$E_{\text{eff}} \leq 10^{-2} \text{ эв} \sim 10^2 \text{ К},$$

$$U(\{\vec{R}_n^{(0)} + \vec{u}_n\}) \approx U(\{\vec{R}_n^{(0)}\}) + \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial R_n^\alpha} \right)_0 \cdot u_n^\alpha + \sum_{n,n_1} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R_n^\alpha \partial R_{n_1}^\beta} \right)_0 u_n^\alpha u_{n_1}^\beta + \dots$$

$$\Delta E \sim 10a, \quad \frac{\Delta E}{E_{\text{eff}}} \sim 10^3$$

Точность принципа адиабатического приближения $\frac{E_{\text{eff}}}{\Delta E} \sim 10^{-3}$

2)ионные. NaCl тот же параметр $\sim 10^{-3}$

3)водородоподобные. (кристаллы типа Ge и Si)

1. атомы, молекулы, $\Delta E \sim 10\text{ev}$

$\Delta E \rightarrow$ 2. ионный тип связи, $\Delta E \sim 10\text{ev}$

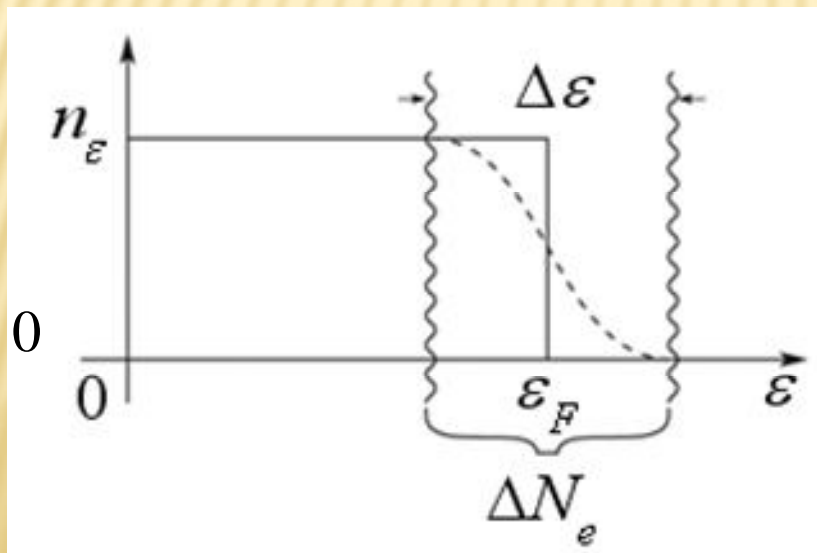
3. водородоподобный

Кристаллы имеют тетраэдрическую схему связей; тетраэдры связываются

вершинами. Здесь $\frac{E_{eff}}{\Delta E} \sim 10^{-3}$

4. металлическая связь.

Ионы ничего не знают друг о друге, как «кирпичи в стене». Их, как раствор, соединяют валентные электроны (оторванные от атомов).



T=0

Валентные электроны, разлитые по объему, распределены по энергиям. Имеется некоторая избыточная энергия (сколь угодно малая), которой достаточно, чтобы размыть фермиевскую ступеньку;

ΔN_e - число электронов, изменяющих свое состояние под воздействием избыточной

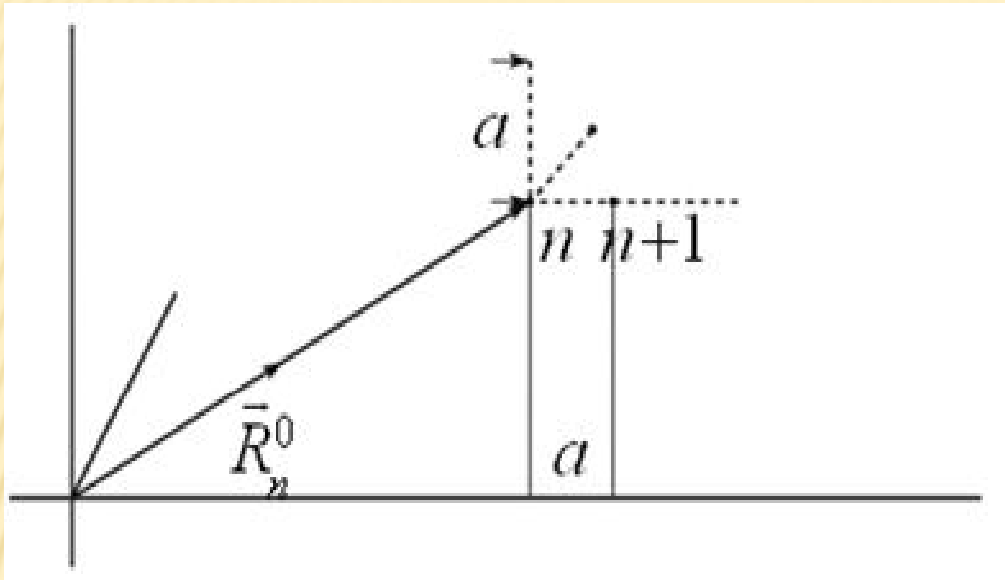
энергии, составляют такую долю $\rightarrow \Delta N_e \sim N_e \frac{\Delta E}{E_F} \sim N_e \frac{E_{eff}}{E_F} \sim N_e \frac{10^{-2} eV}{10 eV} \sim N_e \cdot 10^{-3}$ от

всех электронов, т.е. $N_e - 10^{-3} \times N_e$ электронов будут оставаться в том же состоянии \Rightarrow будут отслеживать движение ионов \Rightarrow адиабатическое приближение в металлах работает.

Т.е. учитываем только тяжелые (ионные, атомные) компоненты. Пусть всего их N (тяжелых частиц)

$$E \cong \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2M_n} + U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n, \dots, \vec{R}_N); \quad \vec{R}_n = \vec{R}_n^{(0)} + \vec{u}_n \text{ (смещение за счет колебаний)}$$

(амплитуда) $|\vec{R}_n^{(0)}| \sim A \cdot a.$



Если выбрать $\vec{R}_n^{(0)}$ вдоль оси расположения ядер, то A – целое число; если вдоль произв. оси – то A есть корень из суммы квадратов трех чисел. В любом случае $A \gg 1$; или

$$\frac{\sqrt{\bar{U}_n^2}}{|\vec{R}_n^{(0)}|} \ll 1. \quad \frac{\vec{R}_n^{(0)}}{a}$$

параметр, разложим в ряд Тейлора:

$$U(\{\vec{R}_n^{(0)} + \vec{u}_n\}) \approx U(\{\vec{R}_n^{(0)}\}) + \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial R_n^\alpha} \right)_0 u_n^\alpha + \sum_{n, n_1} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R_n^\alpha \partial R_{n_1}^\beta} \right)_0 u_n^\alpha u_{n_1}^\beta + \dots$$

Кубические и т.д. слагаемые. $+\omega^2 M_n u_n^\alpha = + \sum_{n_1} A_{nn_1}^{\alpha\beta} u_{n_1}^\beta \{ \}$ - система $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$; α -

координаты (1,2,3 или x,y,z), по α - суммирование автоматически (градиент \vec{U});

$U(\{\vec{R}_n^{(0)}\})$ - эта энергия есть, но она неизвестна, это энергия основного состояния

системы U_0 ; $\left(\frac{\partial U}{\partial R_n^\alpha} \right)_0 = 0$, т.к. это есть сила, действующая на атом в положении

равновесия, поэтому необходимо учитывать следующий член разложения;

$\alpha, \beta = 1, \dots, d, d = \dim$ пространства; $n, n_1 = 1, 2, \dots, N$; $u_n^\alpha, u_{n_1}^\beta$ - независимые поправки.

Суммирование по α, β - автоматически (мы ищем произведение тензоров второго ранга),

всего слагаемых $d^2 N^2$. Тогда получим: $E \simeq U_0 + H$, H - классическая функция

Гамильтона, связанная с движением атомов.

$$H \cong T + \Delta U = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,n_1} A_{n,n_1}^{\alpha\beta} U_n^\alpha U_{n_1}^\beta; \quad A_{nn_1}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R_n^\alpha \partial R_{n_1}^\beta} \right)_0 - \text{симметричный}$$

тензор (т.к. U – гладкая функция (непрерывна вместе со своей производной)). H и есть та энергия, которая описывает возбуждение атомов. Учет квадратичных членов разложения

называется гармоническим приближением. $H = H(\{P_n^\alpha\}, \{U_n^\alpha\})$, их $N \cdot d$ штук,

$$\dot{U}_n^\alpha = \frac{\partial H}{\partial p_n^\alpha} \quad (\alpha, n - \text{те же с обеих сторон}), \quad \dot{p}_n^\alpha = -\frac{\partial H}{\partial U_n^\alpha},$$

$$\dot{U}_n^\alpha = \frac{\partial}{\partial p_n^\alpha} \left(\sum_{n_1=1}^N \frac{P_{n_1}^2}{2M_{n_1}} \right) = \frac{\partial}{\partial p_n^\alpha} \cdot \frac{P_n^2}{2M_n} = \frac{1}{2M_n} \cdot 2P_n^\alpha = \frac{P_n^\alpha}{M_n}$$

$$\dot{p}_n^\alpha = -\frac{\partial}{\partial U_n^\alpha} \left(\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2} A_{n_1 n_2}^{\beta\gamma} U_{n_1}^\beta U_{n_2}^\gamma \right) = -\sum_{n_1} A_{nn_1}^{\alpha\beta} U_{n_1}^\beta, \text{ мы получили } \dot{U}_n^\alpha = \frac{P_n^\alpha}{M_n};$$

$$M_n \ddot{U}_n^\alpha = \dot{p}_n^\alpha = -\sum_{n_1} A_{nn_1}^{\alpha\beta} U_{n_1}^\beta - \text{сюда входят слагаемые от всех частиц, в том числе } n_1 = n$$

(самовзаимодействие), $\alpha = 1, \dots, d; n = 1, \dots, N$.

Мы получили систему dN уравнений (линейную однородную дифференциальную второго порядка) с неизвестными смещениями атомов. A – силовая матрица.

Для решения предполагаем: $U_n^\alpha(t) = V_n^\alpha e^{-i\omega t}$ (метод вариации постоянной)

$\rightarrow \dot{U}_n^\alpha = -i\omega U_n^\alpha; \ddot{U}_n^\alpha = (-i\omega)^2 U_n^\alpha = -\omega^2 U_n^\alpha$. Подставляем в исходную систему,

получаем: $+\omega^2 M_n U_n^\alpha = + \sum_{n_1} A_{nn_1}^{\alpha\beta} U_{n_1}^\beta$

$$(*) \sum_{n_1} (\omega^2 M_n \delta^{\alpha\beta} - A_{nn_1}^{\alpha\beta}) U_{n_1}^\beta = 0 \quad (\text{внесли под одну сумму})$$

Роль “ i ” играет $\sim (\alpha, n)$ $\sim \sum_j a_{ij} x_j = 0$

$j \sim (\beta, n_1)$ имеем матрицу этой системы. Система имеет нетривиальное решение, если

$\det \|\mathcal{A}\| = 0$, или $\det \|\omega^2 M_n \delta^{\alpha\beta} \delta_{nn_1} - A_{nn_1}^{\alpha\beta}\| = 0$. Неизвестными величинами в полученном уравнении являются частоты (ω^2).

В общем случае получим уравнение $D_0 + D_1\omega^2 + D_2(\omega^2)^2 + \dots + D_{2N}(\omega^2)^{2N} = 0$.

Получим набор решений (ω_s^2) , $s=1,2,\dots,d*N$; все корни (в общем случае) являются различными. Вырождение возможно только при выполнении какого-то дополнительного условия на коэффициенты. Итак, всего корней $d*N$, но макроскопически велико. $d*N$ – полный набор колеб. степеней свободы твердого тела.

$$(*) \rightarrow \omega^2 \sum_n M_n U_n^2 = \sum_{nn_1} A_{nn_1}^{\alpha\beta} U_n^\alpha U_n^\beta \quad (\text{умножаем } U_n^\alpha \text{ и просуммируем по } \alpha \text{ и по } n);$$

$$\omega^2 = \frac{2(\Delta U) > 0}{\sum_n M_n U_n^2} > 0(!!!) \Rightarrow \omega - \text{действительные.}$$

Пусть существует решение $\omega = \omega' + i\omega''$; подставим его в $U_n^\alpha(t)$:

$$U_n^\alpha(t) = \left(V_n^\alpha e^{-i\omega't} \right) e^{\omega''t} \quad - \text{ получаем } \infty \text{ либо на } t = +\infty, \text{ либо на } t = -\infty \quad - \text{ это}$$

противоречит изначально заложенному ограничению (требование устойчивости системы).

Точка, в которой ω^2 обращается в ноль, а затем становится отрицательным, является точкой потери устойчивости. Наличие этой точки означает неправильный выбор положения равновесия.

Нет полной теории описания аморфных тел (т.к. мы не можем решить полученное нами уравнение). Аморфное состояние не является устойчивым изначально, а является метастабильным; устойчивым состоянием является кристалл.

